

Molekülspektroskopie im K-Band (18-26 GHz)

Schriftliche Hausarbeit

im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt für die Sekundarstufe II

mit Zusatzprüfung für die Sekundarstufe I,

dem Staatlichen Prüfungsamt für Erste Staatsprüfung für Lehrämter an

Schulen in Köln vorgelegt von:

Sven Hees

Köln, 31. Oktober 2003

Prof. Dr. Stutzki

I. Physikalisches Institut,
der Universität zu Köln

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	3
2	EINLEITUNG	4
3	MOLEKÜLSPEKTREN	6
3.1	LINEARE MOLEKÜLE	6
3.2	SYMMETRISCHER KREISEL.....	7
3.3	SCHWINGUNGEN DER MOLEKÜLATOME.....	10
3.4	INVERSIONSSCHWINGUNG.....	11
3.5	LINIENBREITE.....	14
3.6	LINIENINTENSITÄT.....	17
4	SPEKTROMETER	20
4.1	MESSPRINZIP	20
4.2	LOCK-IN- VERSTÄRKER.....	20
4.3	AUFBAU.....	23
4.4	ABSTIMMUNG DES BRÜCKENAUFBAUS	25
4.5	KOMPONENTEN	26
4.5.1	<i>Mikrowellengenerator</i>	26
4.5.2	<i>Diode</i>	28
4.5.3	<i>Hohlleiter</i>	29
4.5.4	<i>Koaxial-Hohlleiter-Adapter</i>	32
4.5.5	<i>Absorptionszelle</i>	34
4.5.6	<i>Frequenzmesser</i>	35
4.5.7	<i>Richtkoppler</i>	36
5	MESSUNGEN	38
5.1	EMPFINDLICHKEIT DER DIODE.....	38
5.2	ABSORPTIONSLINIE DES FREQUENZMESSERS	40
5.2.1	<i>Dämpfung des Frequenzmessers</i>	40
5.2.2	<i>Amplitudenmodulation</i>	41
5.2.3	<i>Frequenzmodulation</i>	43
5.3	DRUCKABHÄNGIGKEIT DER ABSORPTIONSLINIE.....	44
5.4	EINFLUSS DES FREQUENZHUBS	46
5.5	SÄTTIGUNGSEFFEKT	48
5.6	EMPFINDLICHKEIT	50
6	RESÜMEE UND AUSBLICK	52
7	ANHANG	54
7.1	KOAXIAL-HOHLLEITER-ADAPTER	54
8	ABBILDUNGSNACHWEIS	57
9	LITERATURVERZEICHNIS	58

1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Staatsexamensarbeit war es ein Mikrowellenspektrometer im K-Band (18 – 26 GHz) zu konstruieren. Das Spektrometer wurde aus Rechteckhohlleitern als Brücke aufgebaut, als Detektor wurde eine Diode verwendet. Um das schwache Absorptionssignal darzustellen, wird das Prinzip der phasempfindlichen Gleichrichtung verwendet. Die Messungen wurden mit Ammoniak (NH_3) durchgeführt, wobei der Druck in der Messzelle zwischen 10^{-3} mbar und 10^{-1} mbar betrug. Bei den meisten Molekülen betrachtet man im Mikrowellenbereich Rotationsübergänge, bei Ammoniak hingegen handelt es sich um Inversionsübergänge.

Die Theorie von Rotations- und Inversionsübergängen, sowie die möglichen Linienformen und Linienintensitäten werden behandelt und die erforderlichen Bauteile und das Messprinzip dargestellt.

Es konnten viele Inversionsübergänge nachgewiesen und die Empfindlichkeit des Spektrometers bestimmt werden. Im weiteren wurden Messungen zur Druckabhängigkeit und zum Einfluss des Frequenzhubes bei der Frequenzmodulation durchgeführt.

Es hat sich gezeigt, dass das Spektrometer als Fortgeschrittenen Praktikumversuch im I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln grundsätzlich geeignet ist.

2 Einleitung

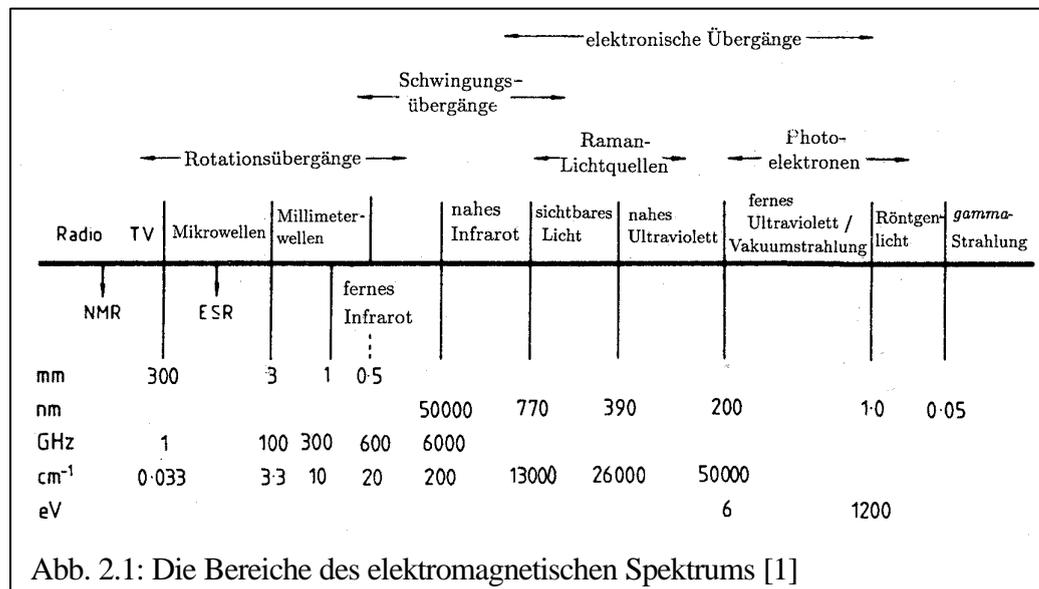
Dass man Licht mit einem Glasprisma in seine Spektralfarben zerlegen kann, entdeckte Newton schon 1665. Dennoch dauerte es noch knapp 200 Jahre, bis 1860 von Bunsen und Kirchhof das Prismenspektroskop als analytisches Instrument entwickelt wurde. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts erhielt die Spektroskopie durch ihren erfolgreichen Einsatz bei der Analyse von Substanzen einen wesentlichen Aufschwung [1g], dabei handelte es sich um die Spektroskopie im optischen Bereich. Der zu untersuchende Stoff absorbiert aus dem kontinuierlichen Spektrum des weißen Lichtes einzelne Frequenzen, welche im Spektrum dann ‚fehlen‘. Dieses ‚Fehlen‘ wurde durch schwarze Striche in dem sonst kontinuierlichen Spektrum wahrgenommen. Daher kommt der immer noch gebräuchliche Begriff der Spektrallinie. Ende des 19. Jahrhunderts entstand auch die enge Verbindung zwischen Theorie und Spektroskopie. 1885 beschrieb Balmer die Wasserstofflinien im Bereich zwischen 656 nm und 377 nm , wobei es sich um Elektronenübergänge handelt, durch eine empirisch gefundene Formel [1g]. Weitere wichtige Namen, die im Zusammenhang der theoretischen Entwicklung zu nennen sind, sind Bohr, Heisenberg und Schrödinger.

Die Mikrowellenspektroskopie ist eine relativ junge Wissenschaft, der nach den großen Fortschritten in der Mikrowellentechnik in den Jahren 1940 bis 1945 in den USA erst die nötigen experimentellen Mittel zur Verfügung standen. Die hohe Genauigkeit der Mikrowellenspektroskopie hat es möglich gemacht Präzisionsbestimmungen von Atomabständen in Molekülen durchzuführen. Dabei werden hauptsächlich Rotationsschwingungen beobachtet, wohingegen im Fall von Ammoniak, das in dieser Arbeit für die Messungen verwendet wurde, es sich um Inversionsübergänge handelt [5d].

Das elektromagnetische Spektrum, zu dem auch das sichtbare Licht gehört, reicht von der Radiofrequenz mit Wellenlängen über 10 m bis zur Kernstrahlung mit Wellenlängen kleiner $0,1\text{ \AA}$ ($1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ m}$) (Abb. 2.1). Für die Wellenlänge λ und die Frequenz ν gilt die einfache Beziehung: $\lambda \cdot \nu = c$.

Dabei ist $c = 2,99792458 \cdot 10^8\text{ m/s}$ die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Die Frequenz wird in Hertz (Hz) angegeben.

In der Spektroskopie wird anstelle der Frequenz auch die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ verwendet, für sie gilt: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$, die Einheit ist cm^{-1} [1g].



Die Spektroskopie untersucht ganz allgemein die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie, d.h. Absorption, Emission oder Streuung an Atomen oder Molekülen, welche im gasförmigen, flüssigen oder festen Zustand vorliegen können. Als Spektrum wird die Auftragung der Intensität der elektromagnetischen Strahlung gegen die Frequenz oder Energie bezeichnet. Energie und Frequenz sind proportional, es gilt: $E = h \cdot \nu$, wobei h die Plancksche Konstante ist.

Bei der Absorptionsspektroskopie durchdringt die Strahlung den zu untersuchenden Stoff und wird danach von einem Detektor aufgenommen. In den nicht sichtbaren Bereichen der elektromagnetischen Strahlung werden zum Beispiel Dioden als Detektoren verwendet.

In dieser Arbeit wird nur ein kleiner Bereich der elektromagnetischen Strahlung betrachtet, das Mikrowellen-K-Band. Dieser Bereich erstreckt sich von 11,5 mm bis 16,7 mm oder von 18 GHz bis 26 GHz.

[1g], [5d]

3 Molekülspektren

3.1 Lineare Moleküle

Für die Rotationsspektroskopie klassifiziert man die Moleküle nach ihren Hauptträgheitsachsen. Legt man eine Gerade durch den Schwerpunkt eines Moleküls, so errechnet sich das Trägheitsmoment bezüglich dieser Gerade durch:

$$I = \sum_i m_i \cdot r_i^2 \quad (3.1)$$

wobei m_i : Masse des Atoms

r_i : Abstand des Atoms zur Geraden.

Die drei Hauptträgheitsachsen stehen paarweise senkrecht aufeinander, wobei mit a die Achse des kleinsten und mit c die des größten Trägheitsmoments bezeichnet wird. Die zugehörigen Trägheitsmomente sind I_a , I_b und I_c . [1a]

Von einem linearen Molekül spricht man, wenn gilt:

$$I_c = I_b > I_a = 0 \quad (3.2)$$

Bei einem linearen Molekül befinden sich alle Atome auf der a-Achse, somit gilt in guter Näherung für alle Atome $r_a = 0$ und deshalb auch $I_a = 0$. Für jede beliebige Achse senkrecht zur a-Achse ist das Trägheitsmoment gleich. Abbildung

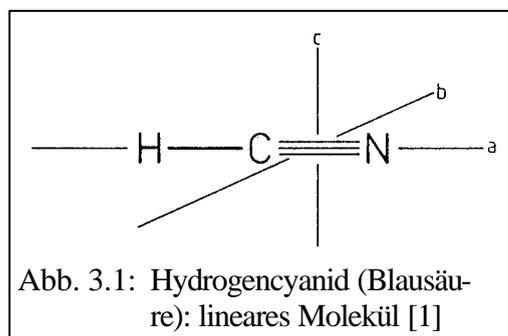


Abb. 3.1: Hydrogencyanid (Blausäure): lineares Molekül [1]

3.1 zeigt ein Beispiel für ein lineares Molekül. Diese Moleküle stellen den einfachsten Typ von Rotationsspektren dar. Das Spektrum ist eine Serie von Linien mit nahezu konstantem Frequenzabstand. Für den Drehimpuls gilt:

$$P_J = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar \quad (3.3)$$

wobei: $J = 1, 2, 3, \dots$: Rotationsquantenzahl

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt für die Rotationsenergie um die b-Achse = c-Achse [1b]:

$$F(J) = B \cdot J(J+1) \quad (3.4)$$

Hierbei ist B die Rotationskonstante welche wie folgt definiert ist:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi \cdot I_b} \quad (3.5)$$

Somit ergibt sich für die Frequenzen der Übergänge:

$$n = F(J+1) - F(J) = 2B \cdot (J+1) \quad (3.6)$$

Hierbei wurde angenommen, dass die Atome des Moleküls eine starre Verbindung besitzen, was in der Realität nicht der Fall ist. Daher ergibt sich noch ein Korrekturterm dadurch, dass mit steigender Rotationsquantenzahl auch die Bindungslänge durch die Zentrifugalkraft zunimmt:

$$n = 2B \cdot (J+1) - 4D(J+1)^3 \quad (3.7)$$

hierbei ist D die Konstante der Zentrifugalverzerrung, es gilt $D \ll B$.

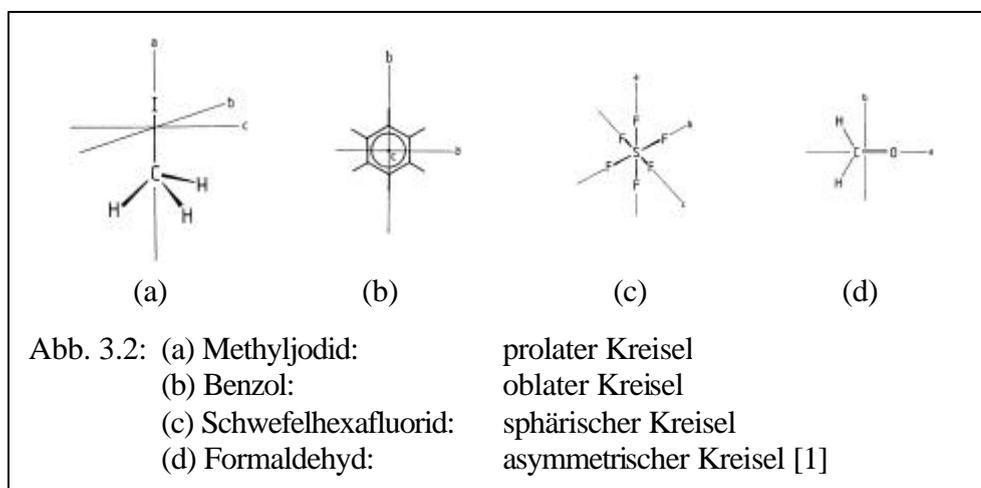
[1a]

3.2 Symmetrischer Kreisel

Befinden sich nicht, wie bei linearen Molekülen, alle Atome auf einer Achse, so kann man diese Moleküle anhand ihrer Trägheitsmomente in folgende Gruppen einteilen [1a]:

- symmetrischer Kreisel:
 - prolat (verlängert): $I_c = I_b > I_a$ (3.8)
 - oblat (abgeplattet): $I_c > I_b = I_a$ (3.9)
- sphärischer Kreisel: $I_c = I_b = I_a$ (3.10)
- asymmetrischer Kreisel: $I_c > I_b > I_a$ (3.11)

Abbildung 3.2 zeigt je ein Beispiel zu den vier genannten Gruppen.

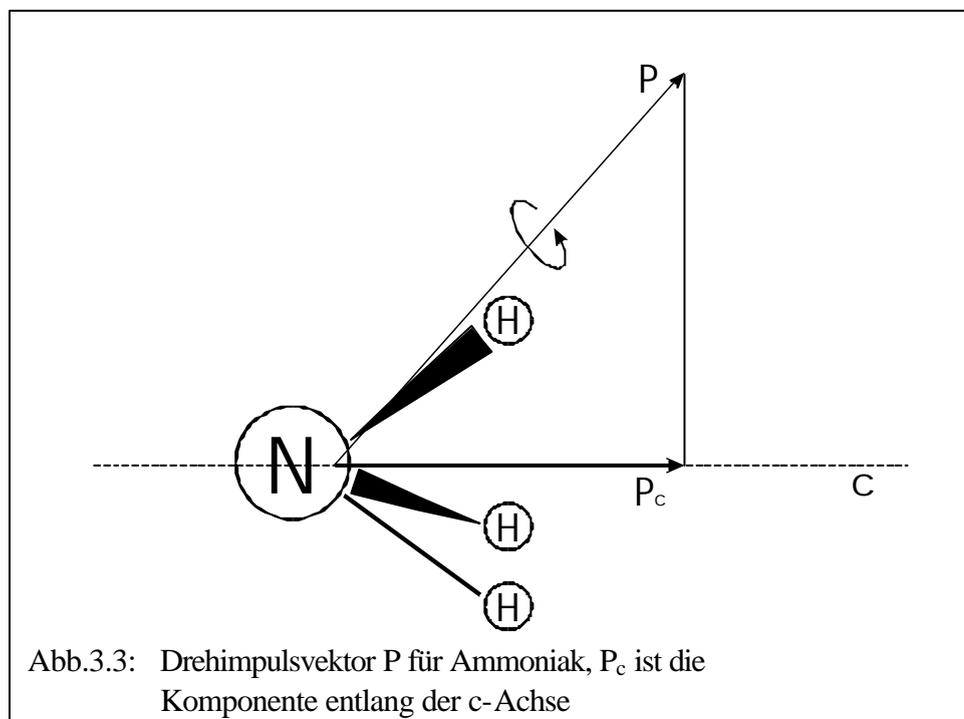


Die meisten Moleküle gehören zur Gruppe der asymmetrischen Kreisel, jedoch kann man sie häufig einer der folgenden Gruppen zuordnen [1a]:

- prolater fast-symmetrischer Kreisel: $I_c \approx I_b > I_a$ (3.12)

- oblater fast-symmetrischer Kreisel: $I_c > I_b \approx I_a$ (3.13)

Für die Mikrowellenspektroskopie ist es notwendig, dass das zu betrachtende Molekül ein permanentes Dipolmoment besitzt, da die Absorption von elektromagnetischer Energie in Form von Molekülrotationen durch Wechselwirkungen zwischen dem Dipolmoment des Moleküls und dem elektromagnetischen Feld stattfindet [2a]. Sphärische Kreisel besitzen kein permanentes Dipolmoment. Das in dieser Arbeit betrachtete Molekül Ammoniak besitzt ein permanentes Dipolmoment $m=1,468 D$ [3a] und ist ein oblater symmetrischer Kreisel [4]. Das Molekül rotiert um den Drehimpulsvektor \vec{P} , der eine beliebige Ausrichtung im Raum einnehmen kann. \vec{P} steht also in den meisten Fällen nicht senkrecht auf der Symmetrie- bzw. Figurenachse des symmetrischen Kreisels. Im Fall des oblatsen symmetrischen Kreisels ist die Symmetrieachse die c-Achse.



Wie man in Abbildung 3.3 sieht, bezeichnet P_c die Komponente von \vec{P} , die parallel zur c-Achse ist. P_c kann nur ganzzahlige Vielfache von \hbar annehmen:

$$P_c = K \cdot \hbar \tag{3.14}$$

Für die Termenergien gilt:

$$F(J, K) = B \cdot J \cdot (J + 1) + (C - B) \cdot K^2 \tag{3.15}$$

wobei: J : Rotationsquantenzahl (siehe Abschnitt 3.1)

$K = 0, 1, 2, \dots, J$: Rotationsquantenzahl

$$B = \frac{\hbar}{4\mathbf{p} \cdot I_b} \text{ : Rotationskonstante in Hz} \tag{3.16}$$

$$C = \frac{\hbar}{4\mathbf{p} \cdot I_c} \text{ : Rotationskonstante in Hz} \tag{2.17}$$

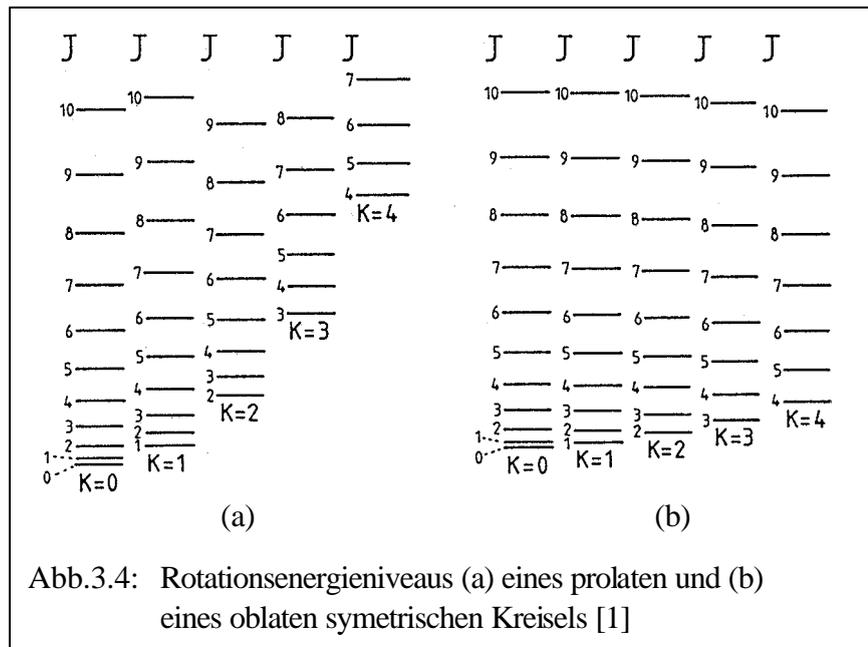
Für die Auswahlregeln gilt:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta K = 0$$

Damit ergibt sich für die Frequenz folgender Ausdruck:

$$\mathbf{n} = F(J + 1, K) - F(J, K) = 2B(J + 1) \tag{3.18}$$

Abbildung 3.4 zeigt schematisch die Rotationsenergieniveaus eines prolaten und oblaten symmetrischen Kreisels.



Auch hierbei ist bisher von einer starren Atomverbindung ausgegangen worden. Betrachtet man nun auch noch die Zentrifugalverzerrung, so erhält man folgende Gleichungen:

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \quad (3.19)$$

$$\mathbf{n} = F(J+1, K) - F(J, K) = 2 \cdot (B - D_{JK} \cdot K^2) \cdot (J+1) - D_J (J+1)^3 \quad (3.20)$$

wobei: J, K : Rotationsquantenzahlen, siehe oben

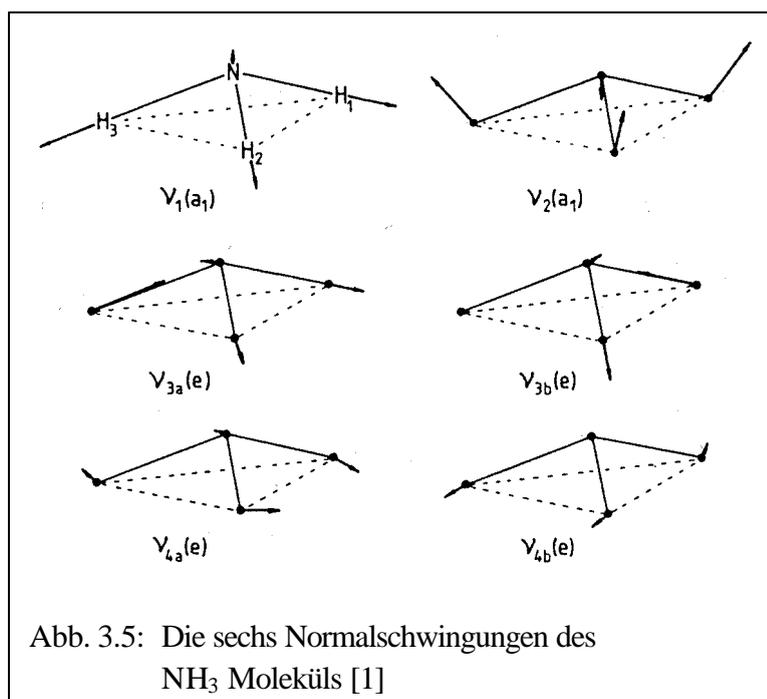
B, C : Rotationskonstanten, siehe oben

D_J, D_{JK}, D_K : Konstanten der Zentrifugalverzerrung in Hz

[1a], [2a], [3b], [5a]

3.3 Schwingungen der Molekülatome

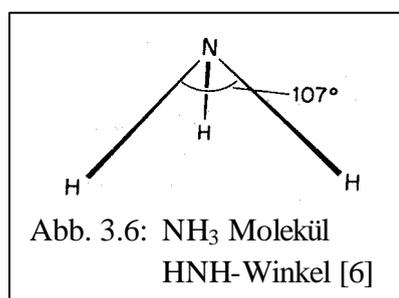
Die einzelnen Atome eines Moleküls können um Ihre Gleichgewichtslage schwingen. Jedes Atom besitzt drei Freiheitsgrade, für ein N -atomiges Molekül ergibt das $3N$ Freiheitsgrade. Davon beschreiben drei die Translationsbewegung des gesamten Moleküls und bei einem nicht-linearen Molekül, wie Ammoniak, drei weitere die Rotationsbewegung des gesamten Moleküls um die drei Achsen (Abschnitt 3.2). Somit ergibt sich, dass ein nicht-lineares Molekül $3N-6$ Normalschwingungen hat [1c], [1d].



Für Ammoniak bedeutet das mit $N = 4$, das sechs Normalschwingungen existieren. Bei einer Normalschwingung bewegen sich alle Atome des Moleküls harmonisch, oszillierend mit derselben Frequenz und Phase, meist aber mit unterschiedlichen Amplituden [1c]. Die sechs Normalschwingungen des Ammoniakmoleküls sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

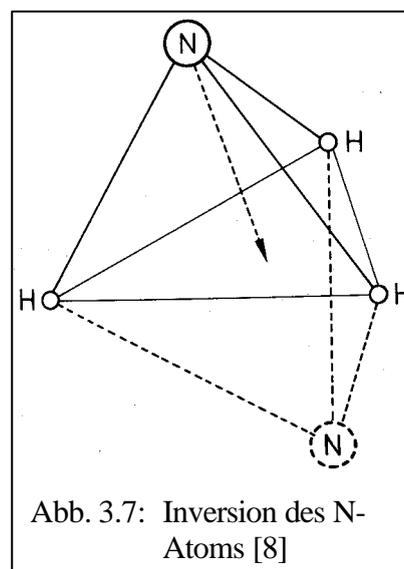
3.4 Inversionsschwingung

Ammoniak ist in seiner Gleichgewichtslage pyramidal aufgebaut und hat einen HNH-Winkel von 107° [6] (Abb. 3.6). Es gibt jedoch zwei dieser Gleichgewichtslagen.



Betrachtet man in der einen Gleichgewichtslage das Ammoniakmolekül vom Stickstoffatom her und nummeriert die Wasserstoffatome dem Uhrzeigersinn folgend durch, so ist in der zweiten Gleichgewichtslage die Nummerierung gegen den Uhrzeigersinn, sie sind sozusagen spiegelbildlich (siehe Abb. 3.7). Die beiden Gleichgewichtslagen haben die gleiche Energie, sind aber durch einen Potentialberg getrennt (siehe Abb. 3.8). In Abbildung 3.8 ist die Höhe des Potentialberges mit $b = 2020 \text{ cm}^{-1}$ angegeben, das entspricht einer Frequenz von

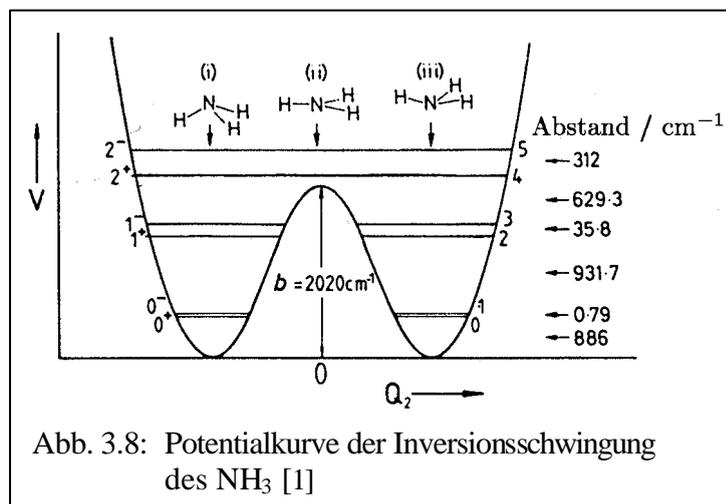
$\nu_b = 60,6 \cdot 10^{12} \text{ Hz} = 60,6 \text{ THz}$. Diese Frequenz liegt drei Zehnerpotenzen über dem in dieser Arbeit betrachteten Frequenzbereich. Quantenmechanisch ist es jedoch nicht unbedingt notwendig diesen Potentialwall zu überwinden um von einem Zustand in den anderen zu gelangen. Die Quantenmechanik erlaubt bis zu einem gewissen Grad durch Tunnel in die Potentialbarriere einzudringen. In Abhängigkeit von der Höhe und Dicke der Potentialbarriere treten Wechselwirkungen



zwischen den beiden Vibrationsniveaus in den Potentialmulden auf. Durch diese Wechselwirkung kommt es zur Aufspaltung der Energieniveaus in Dubletts, diese werden mit + und - bezeichnet, wie in Abbildung 3.8 zu sehen

ist. Die Aufspaltung wird zur Potentialspitze hin größer, d.h. der Dublett-
abstand nimmt zu, da hier die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt. Für die in
diesem Versuch beobachtete reine Inversionsschwingung gelten die Auswahl-
regeln:

$$\Delta J = 0 \quad \Delta K = 0 \quad + \rightarrow -$$



Die Rotationsübergänge von Ammoniak mit $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta K = 0$ liegen im
fernen Infrarot, so dass im Mikrowellenbereich nur Übergänge innerhalb eines
Dubletts beobachtet werden. In Tabelle 3.1 sind die Frequenzen, Rotations-
quantenzahlen und Intensitäten für das Inversionsspektrum aufgeführt. Durch
die Molekülrotation (Abschnitt 3.1) um die Figurenachse wird das Molekül
flacher, der HNH-Winkel wird größer, der Potentialberg wird kleiner, wodurch
sich der Dublett-
abstand vergrößert, was zu höheren Inversionsfrequenzen führt. Dahingegen führt die Molekülrotation um eine Achse senkrecht zur Figuren-
achse zu einer spitzeren Pyramidenform, der HNH-Winkel wird kleiner und
der Potentialberg wird größer, hierdurch verkleinert sich der Dublett-
abstand und somit auch die Inversionsfrequenz. Daraus folgt (Abb. 3.3), dass für stei-
gende Rotationsquantenzahl K bei konstanter Rotationsquantenzahl J, der
Anteil der Rotation um die Figurenachse zunimmt und somit sich der Dublet-
tabstand und auch die Inversionsfrequenz vergrößert. Umgekehrt nimmt der
Dublett-
abstand und damit auch die Inversionsfrequenz ab, wenn J bei konstan-
tem K zunimmt, da in diesem Fall der Anteil der Rotation um eine zur Figu-
renachse senkrechte Achse wächst. Für jeden der beiden Dublettzustände (+,-)
gilt Gleichung (3.19):

$$F^+(J, K) = B^+ J(J+1) + (C^+ - B^+) K^2 - D_J^+ J^2 (J+1)^2 - D_{JK}^+ J(J+1) K^2 - D_K^+ K^4 \quad (3.21)$$

$$\text{analog für } F^-(J, K) = B^- J(J+1) + \dots \quad (3.22)$$

Damit folgt für die Inversionsfrequenz:

$$\begin{aligned} \mathbf{n} = F^-(J, K) - F^+(J, K) = & (B^- - B^+) \cdot (J(J+1)) + (C^- - C^+ + B^+ - B^-) \cdot K^2 - \\ & (D_J^- - D_J^+) \cdot J^2 (J+1)^2 - (D_{JK}^- - D_{JK}^+) \cdot J(J+1) K^2 - (D_K^- - D_K^+) \cdot K^4 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Für Ammoniak lauteten die Konstanten:

$$B^- = (298,19 \pm 0,01) \text{ GHz} \quad B^+ = (298,04 \pm 0,01) \text{ GHz}$$

$$C^- = 185,09 \text{ GHz}$$

$$D_J^- = (-25,5 \pm 0,1) \text{ MHz} \quad D_J^+ = (-25,0 \pm 0,1) \text{ MHz}$$

$$D_{JK}^- = (47,522 \pm 0,005) \text{ MHz} \quad D_{JK}^+ = (46,204 \pm 0,005) \text{ MHz}$$

$$D_K^- = 22,484 \text{ MHz}$$

aus [4].

[1e], [2b], [3c], [5b], [7a], [8]

Tabelle 3.1: Rotationsquantenzahlen, Frequenz in MHz und Intensität in cm^{-1} des Inversionspektrums von NH_3 [3]

Rotational state		Frequency, Mc	Intensity, cm^{-1}	Rotational state		Frequency, Mc	Intensity, cm^{-1}
J	K			J	K		
9	5	16,798.3	8.7×10^{-6}	6	5	22,732.45	1.7×10^{-4}
7	1	16,841.3	3.5×10^{-6}	3	2	22,834.10	2.0×10^{-4}
7	2	17,291.6	1.0×10^{-5}	7	6	22,924.91	2.9×10^{-4}
8	4	17,378.1	1.5×10^{-6}	15	13	23,004	4.8×10^{-7}
7	3	18,017.6	4.3×10^{-6}	2	1	23,098.78	1.1×10^{-4}
12	9	18,127.2	4.7×10^{-6}	8	7	23,232.20	9.9×10^{-5}
11	8	18,162.6	4.8×10^{-6}	9	8	23,657.46	6.5×10^{-5}
13	10	18,178.0	1.1×10^{-6}	1	1	23,694.48	1.9×10^{-4}
10	7	18,285.6	9.4×10^{-6}	2	2	23,722.61	3.2×10^{-4}
14	11	18,313.9	4.5×10^{-7}	16	14	23,777.4	1.9×10^{-7}
6	1	18,391.6	4.2×10^{-6}	3	3	23,870.11	7.9×10^{-4}
9	6	18,499.5	3.4×10^{-5}	4	4	24,139.39	4.3×10^{-4}
15	12	18,535.1	3.6×10^{-7}	10	9	24,205.25	7.8×10^{-5}
8	5	18,808.7	2.8×10^{-5}	5	5	24,532.94	4.0×10^{-4}
16	13	18,842.9	6.6×10^{-8}	17	15	24,680.1	1.1×10^{-7}
6	2	18,884.9	2.6×10^{-5}	11	10	24,881.90	2.2×10^{-5}
7	4	19,218.52	4.0×10^{-5}	6	6	25,056.04	6.9×10^{-4}
6	3	19,757.56	1.1×10^{-4}	12	11	25,695.23	1.3×10^{-5}
5	1	19,838.4	1.8×10^{-5}	7	7	25,715.14	2.7×10^{-4}
5	2	20,371.48	5.6×10^{-5}	8	8	26,518.91	2.0×10^{-4}
8	6	20,719.20	1.0×10^{-4}	13	12	26,655.00	1.3×10^{-5}
9	7	20,735.46	3.3×10^{-5}	9	9	27,478.00	2.8×10^{-4}
7	5	20,804.80	7.4×10^{-5}	14	13	27,772.52	3.0×10^{-6}
10	8	20,852.51	1.9×10^{-5}	10	10	28,604.73	9.0×10^{-5}
6	4	20,994.62	9.9×10^{-5}	15	14	29,061.14	1.4×10^{-6}
11	9	21,070.73	2.0×10^{-5}	11	11	29,914.66	5.5×10^{-5}
4	1	21,134.37	4.0×10^{-5}	12	12	31,424.97	6.2×10^{-5}
5	3	21,285.30	2.3×10^{-4}	13	13	33,156.95	1.7×10^{-5}
12	10	21,391.55	5.2×10^{-6}	14	14	35,134.44	8.7×10^{-6}
4	2	21,703.34	1.1×10^{-4}	15	15	37,385.18	8.3×10^{-6}
13	11	21,818.1	6.0×10^{-7}	16	16	39,941.54	1.9×10^{-6}
3	1	22,234.51	6.9×10^{-5}				
14	12	22,355	2.2×10^{-6}				
5	4	22,653.00	2.2×10^{-4}				
4	3	22,688.24	4.4×10^{-4}				

3.5 Linienbreite

Es wird der Durchgang einer elektromagnetischen Strahlung durch ein resonant absorbierendes Gas betrachtet. Bei bestimmten Frequenzen, den Absorptionsfrequenzen (siehe Tabelle 3.1 für NH_3) wird dieser Strahlung Energie entzogen. Als Maß dieser Schwächung gibt man den Absorptionskoeffizienten a in cm^{-1} an. Dieser ist frequenzabhängig und errechnet sich wie folgt:

$$a = \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{I_1}{I_2} \quad (3.24)$$

hierbei sind I_1 und I_2 die Intensitäten der Wellen an den Stellen 1 und 2 und l die längs der Ausbreitungsrichtung gemessene Entfernung zwischen 1 und 2 in

cm. Betrachtet man nur den Bereich einer isolierten Mikrowellenabsorptionslinie, d.h. einer Linie, deren Breite klein gegenüber dem Frequenzabstand zu einer Nachbarlinie ist, so kann a wie folgt ausgedrückt werden:

$$a = \frac{8p^3 \cdot n \cdot n_0}{3 \cdot c \cdot k \cdot T} \cdot N_A \cdot |\mathbf{m}|^2 \cdot f(n_0, n) \quad (3.25)$$

wobei: ν : Frequenz der einfallenden Welle in Hz

ν_0 : Frequenz der Absorptionslinie in Hz, die dem Übergang des Moleküls aus dem Zustand E_A nach E_E entspricht:

$$n_0 = \frac{E_E - E_A}{h}.$$

N_A : Zahl der Moleküle im Ausgangszustand E_A pro cm^3

$|\mathbf{m}|$: Matrixelement des Übergangsmomentes über alle Orientierungen des Moleküls gemittelt.

$f(\nu, \nu_0)$: Strukturfaktor, eine durch Einzelheiten des Absorptionsvorganges bestimmte Funktion, die die Form der Absorptionslinie wiedergibt. [5c]

Es gibt unterschiedliche Ursachen die alle zur Linienverbreiterung beitragen:

- Natürliche Linienbreite:

Hierunter versteht man die spektrale Breite der absorbierten Strahlung eines ungestört ruhenden Moleküls:

$$\Delta n = \frac{32p^3}{3 \cdot h \cdot c^3} \cdot |\mathbf{m}|^2 \cdot n^3 \quad (3.26)$$

Für den Frequenzbereich von 10 bis 100 GHz ergeben sich hieraus Linienbreiten von 10^{-8} bis 10^{-4} Hz [5c].

Dabei gibt Δn , hier und im folgenden, die sogenannte „half-width at half-maximum“ (HWHM) an, das heißt die halbe Breite der Absorptionskurve auf Höhe der halben Intensität in Bezug auf das Maximum.

- Dopplerverbreiterung:

Durch die thermische Bewegung entsteht eine Linienverbreiterung durch den Dopplereffekt:

$$\Delta n = \frac{n}{c} \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{R \cdot T}{M} \cdot \ln 2} \quad (3.27)$$

Für Ammoniak (Molekülmasse: $M = 17,03 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/mol}$) im betrachteten Frequenzbereich von 18 bis 26 GHz bei der Temperatur $T = 300^\circ\text{K}$ ergeben sich Linienbreiten von 27 bis 39 kHz.

- Stöße mit den Wänden der Absorptionszelle:

Für die Linienverbreiterung durch Stöße mit der Wand der Absorptionszelle gilt:

$$\Delta n = \frac{1}{6p} \cdot \frac{F}{V} \cdot \sqrt{3 \cdot \frac{R \cdot T}{M}} \quad (3.28)$$

Für die benutzte Absorptionszelle mit den Abmessungen:

$$l = 905 \text{ mm}, \quad b = 10,7 \text{ mm}, \quad h = 4,3 \text{ mm}$$

errechnet sich die Wandfläche zu:

$$F = 27240 \text{ mm}^2 = 2,724 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$$

und das Volumen der Absorptionszelle zu:

$$V = 41600 \text{ mm}^3 = 4,16 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3.$$

Für Ammoniak bei $T = 300^\circ\text{K}$ ergibt sich hierdurch eine Linienverbreiterung von 23 kHz.

- Druckverbreiterung:

Stößt ein Molekül während des Absorptionsvorganges mit einem Nachbarmolekül zusammen wird der Absorptionsvorgang für die Dauer des Stoßes unterbrochen und danach mit einer verschobenen Phase zu Ende geführt. Durch diesen Vorgang nimmt die Linienbreite zu. Es gilt:

$$\Delta n = \frac{1}{2p \cdot t} \quad (3.29)$$

wobei t die Zeit zwischen zwei linienverbreiternden Stößen ist. Mit der Annahme, dass das Verhältnis zwischen der Zahl der linienverbreiternden Stöße zu der Zahl der gaskinetischen Stöße konstant ist, kann man die Linienverbreiterung in Abhängigkeit der Temperatur T in $^\circ\text{K}$ und dem Gasdruck p in mbar angeben:

$$\Delta n = \sqrt{\frac{273}{T}} \cdot p \cdot \Theta \quad (3.30)$$

Dabei gibt T die Linienverbreiterung pro mbar bei 0°K an. T kann Werte zwischen etwa 3 und 30 MHz/mbar annehmen. Für die 3,3 - NH_3 -Linie ist $\Theta = 20,25 \text{ MHz/mbar}$ [2c]. Diese Proportionalität gilt

bei NH_3 für Drücke zwischen 10^{-2} bis 100 mbar . In dem untersuchten Druckbereich, $p = 10^{-2} \text{ mbar}$ bis $p = 1,0 \text{ mbar}$ bei Raumtemperatur $T = 293^\circ \text{ K}$ ergeben sich Linienverbreiterungen zwischen 195 kHz und $19,5 \text{ MHz}$. Wie man sieht überwiegt die Druckverbreiterung über alle bisher betrachteten Einflüsse auf die Linienbreite. Bei Drücken kleiner als 10^{-2} mbar gilt die Proportionalität nicht mehr, da nun die freie Weglänge der Moleküle größer gleich der Dimension des Hohlleiters wird und somit die Stöße mit den Hohlleiterwänden beachtet werden müssen [5c].

- Sättigung:

In der Absorptionszelle wird die Gleichgewichtsverteilung der Moleküle auf verschiedenen Energiestufen durch Stöße mit Nachbarmolekülen aufrecht erhalten. Dieses Prinzip wird normal durch eine absorbierbare Strahlung nicht beeinflusst, da die Zahl der ausgleichenden Stöße groß ist gegenüber der Zahl von Anregungen durch Absorption. Es ist aber möglich, dass bei einer starken Absorptionslinie und einer hohen Leistung der Strahlung sowie einem niedrigen Gasdruck, d.h. wenig ausgleichende Stöße, eine merkliche Störung des thermischen Gleichgewichts eintreten kann. Dieses äußert sich durch ein Absinken der Intensität der Absorptionslinie im Spektrum und einer größeren Linienverbreiterung. Die oben angegebene Proportionalität zwischen Druck und Linienbreite gilt nicht mehr.

[1f], [2c], [3d], [5c], [7b]

3.6 Linienintensität

Wie in Abschnitt 3.5 diskutiert, ist die Linienbreite durch die Druckverbreiterung bestimmt. Der in Gleichung (3.25) auftretende Strukturfaktor wurde für überwiegend druckverbreiterte Linien von Van Vleck und Weisskopf wie folgt erarbeitet:

$$f(\mathbf{n}_0, \mathbf{n}) = \frac{\mathbf{n}}{p \mathbf{n}_0} \left[\frac{\Delta \mathbf{n}}{(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n})^2 + (\Delta \mathbf{n})^2} + \frac{\Delta \mathbf{n}}{(\mathbf{n}_0 + \mathbf{n})^2 + (\Delta \mathbf{n})^2} \right] \quad (3.31)$$

Setzt man Gleichung (3.31) in Gleichung (3.25) ein, so erhält man die „Van-Vleck-Weisskopf-Formel“, die die Absorption eines Gases mit überwiegend druckverbreiteter Linienform beschreibt:

$$\mathbf{a}(\mathbf{n}) = \frac{8p^2}{3ckt} \cdot N \cdot c_J \cdot c_r \cdot \mathbf{n}^2 \cdot |\mathbf{m}|^2 \cdot \left[\frac{\Delta \mathbf{n}}{(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n})^2 + (\Delta \mathbf{n})^2} + \frac{\Delta \mathbf{n}}{(\mathbf{n}_0 + \mathbf{n})^2 + (\Delta \mathbf{n})^2} \right] \quad (3.32)$$

wobei: $\mathbf{a}(\mathbf{n})$: Absorptionskoeffizient in cm^{-1} für die Frequenz \mathbf{n} in Hz im Bereich einer isolierten Absorptionslinie der Resonanzfrequenz \mathbf{n}_0 in Hz

N : Gesamtzahl der Moleküle in $1 cm^3$ des Absorptionsweges:

$$N = N_0 \cdot p \cdot \frac{273}{T}, \text{ wobei } N_0 \text{ die Zahl der Moleküle bei } 273^\circ K$$

und $980,7 mbar$, p : Gasdruck

c_J : Anteil der Moleküle die sich im Schwingungszustand $[J]$ befinden. Für Absorptionslinien im Schwingungsgrundzustand $[0]$ kann c_J im allgemeinen etwa gleich 0,9 gesetzt werden.

c_r : Anteil der Moleküle die sich im Rotationszustand E_r befinden, von dem der Rotationsübergang ausgeht,

$$c_r = g_k \cdot g_r \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \cdot \frac{1}{Q_r},$$

wobei g_k : Kernspin-Gewichtfaktor

g_r : Gewichtfaktor des Rotationszustands E_r

Q_r : Rotationsverteilungsfunktion bei $T^\circ K$

für Ammoniak, ein symmetrischer Kreisel, gilt:

$$|\mathbf{m}|^2 = \mathbf{m}^2 \cdot \frac{K^2}{J(J+1)} \text{ mit } \mathbf{m} \text{ permanentes Gesamtdipolmoment des Moleküls.}$$

$$g_r = g_k \cdot (2J+1) \text{ mit } g_k = \begin{cases} 2 & \text{für } K \neq 0 \\ 1 & \text{für } K = 0 \end{cases}$$

$$E_r = h \cdot [B \cdot J \cdot (J+1) + (C-B) \cdot K^2]$$

$$\mathbf{n}_0 = 2 \cdot B \cdot (J+1)$$

$$g_k = \begin{cases} \frac{1}{3} (2I+1) \cdot (4I^2 + 4I + 3) & \text{für } K = 0, 3, 6, 9, \dots \\ \frac{1}{3} (2I+1) \cdot (4I^2 + 4I) & \text{für } K = 1, 2, 4, 5, 7, \dots \end{cases}$$

$$Q_r = \frac{(2I+1)^3}{3} \sqrt{\frac{\mathbf{p} k^3 T^3}{AB^2 h^3 c^3}}$$

I : Kernspin der Eckenatome

Der zweite Summand in Gleichung (3.32) kann selbst bei Linienbreiten von $\Delta \mathbf{n} = 1000 \text{ MHz}$ ohne nennenswerten Fehler vernachlässigt werden. Für das Maximum der Absorption gilt:

$$\mathbf{n}_m = \mathbf{n}_0 \left(1 + \left(\frac{\Delta \mathbf{n}}{\mathbf{n}_0} \right)^2 \right) \quad (3.33)$$

Für Linienbreiten $\Delta \mathbf{n} < 300 \text{ MHz}$ kann man mit einer Genauigkeit besser als 0,1 % annehmen:

$$\mathbf{n}_m = \mathbf{n}_0 \quad (3.34)$$

Setzt man Gleichung (3.34) in Gleichung (3.32) ein so erhält man für die maximale Absorption:

$$\mathbf{a}_m = \frac{8\mathbf{p}^2 \cdot N}{3ckT} \cdot c_J \cdot c_r \cdot |\mathbf{m}|^2 \cdot \frac{\mathbf{n}_0^2}{\Delta \mathbf{n}} \quad (3.35)$$

Da sowohl N (Gleichung (3.32)) als auch $\Delta \mathbf{n}$ (Gleichung (3.30)) direkt proportional zum Gasdruck p sind, ist \mathbf{a}_m nach Gleichung (3.35) von p unabhängig.

[3e], [5c]

4 Spektrometer

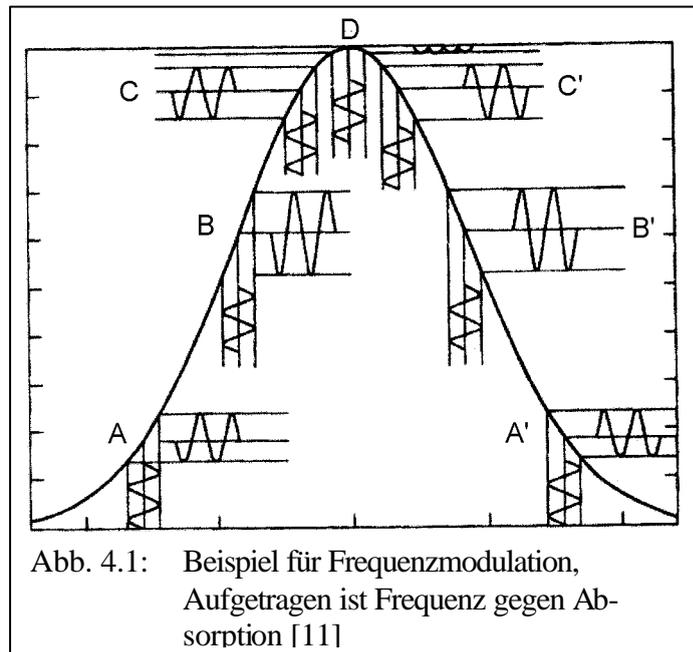
4.1 Messprinzip

Es gibt verschiedene Möglichkeiten ein Mikrowellenspektrometer im K-Band aufzubauen. Das hier betrachtete Spektrometer ist aus Rechteckhohlleitern aufgebaut, die in Abschnitt 4.5.3 noch genauer diskutiert werden. Mit diesen Rechteckhohlleitern wurde ein Brückenaufbau realisiert. Bei einem Brückenaufbau wird die Mikrowellenleistung je zu 50 % durch die Absorptionsstrecke und eine dazu parallele identische Referenzstrecke geleitet. Am Ende werden beide Strecken zusammengeführt und die Mikrowellen überlagert. Vorteil dieses Messprinzips ist, dass Störungen des Mikrowellengenerators teilweise ausgeglichen werden und es möglich ist die Mikrowellenleistung an der Detektordiode, die in Abschnitt 4.5.2 besprochen wird, unabhängig von der Leistung in der Messstrecke zu regeln [3f]. In jedem Brückenast ist sowohl ein Abschwächer, der die Mikrowellenleistung abschwächt, als auch ein Phasenschieber, der die Phase der Mikrowelle ändert, eingebaut. Mit Hilfe diese Bauteile kann die Brücke so abgestimmt werden, dass die Mikrowellenleistung an der Diode gleich Null ist. Ändert man nun die Dämpfung im Referenzast, so kann damit die Leistung an der Diode verändert werden. Da die gemessenen Signale an der Diode sehr schwach und stark verrauscht sind, verwendet man zur Verstärkung einen Lock-In-Verstärker. Dadurch wird hauptsächlich nur die Absorptionslinie verstärkt und das Rauschen unterdrückt. Das Funktionsprinzip wird im folgenden Abschnitt 4.2 erklärt.

4.2 Lock-In-Verstärker

Für die Messungen wird die sogenannte Frequenzmodulation (FM) verwendet. Das Prinzip der Frequenzmodulation lässt sich an Abbildung 4.1 gut verdeutlichen, dort ist die Frequenz gegen die Absorption aufgetragen. Die senkrechten Sinus-Züge stellen die Modulation der Mikrowellenfrequenz dar. Diese erzeugt der Mikrowellengenerator in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz f_{mod} , die durch einen Frequenzgenerator als sinusförmige Spannung erzeugt und am Mikrowellengenerator am FM-Eingang angeschlossen wird. Die Punkte A bis

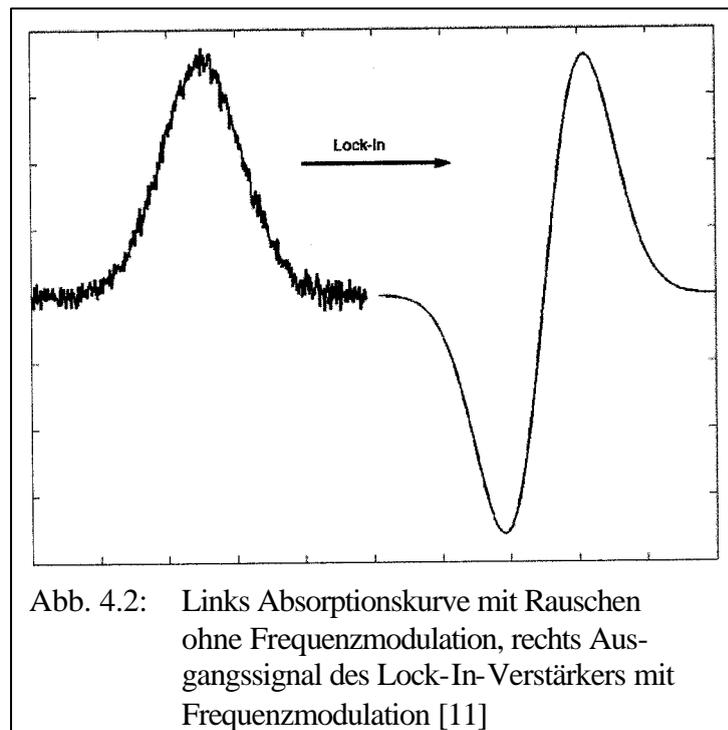
D stellen ausgewählte Punkte beim Durchfahren der Frequenz (auch sweepen genannt) dar. Das an der Diode detektierte Signal wird waagrecht dargestellt.



Es handelt sich dabei um die Projektion der Frequenzmodulation auf die Absorptionskurve, wodurch die Amplitude moduliert wird. Die Frequenz dieser Amplitudenmodulation ist gleich der Frequenz f_{mod} der Frequenzmodulation. Die Größe dieser Amplitudenmodulation hängt von zwei Faktoren ab. Zum einen von dem Frequenzhub, d.h. über welche Breite in Hz die Frequenz moduliert wird und zum anderen von der Steigung der Absorptionskurve. Je steiler die Absorptionskurve um so größer die Amplitudenmodulation bei gleichem Frequenzhub. Bei der Wahl des Frequenzhubes muss man folgendes beachten, ist dieser zu klein gewählt, so ist die Projektion auf die Absorptionskurve so klein, dass das Signal im Rauschen untergeht. Ist der Frequenzhub hingegen zu groß gewählt, so mittelt man über das Maximum der Absorptionskurve hinweg und man erhält ebenfalls kein Signal. Der optimale Frequenzhub hängt also von der Linienbreite ab, je breiter die Linie um so größer der Frequenzhub. Optimal ist ein Frequenzhub der von Punkt A bis D geht.

Die detektierten Amplituden sind an den Punkten A und A', sowie B und B' und C und C' gleich, nur die Phase ist um 180° verschoben. Das Signal der Diode wird dem Lock-In-Verstärker zugeführt, gleichzeitig erhält dieser über den Referenzeingang auch die Modulationsfrequenz f_{mod} . Der Lock-In-Verstärker multipliziert nun das eingespeiste Messsignal mit dem Referenzsig-

nal und mittelt über eine vorgegebene Zeit, die als Zeitkonstante t am Lock-In eingestellt wird. Dadurch werden nur Detektorsignale berücksichtigt, die mit dem Referenzsignal in Phase sind. Die maximale Signalamplitude ergibt sich, wenn Modulations- und Referenzsignal in Phase sind. Da sich die Phase der Modulation durch die verwendeten Komponenten im Versuchsaufbau verschieben kann, besteht am Lock-In die Möglichkeit die Phase des Referenzsignals anzupassen. Aus dem bisher betrachteten folgt, dass der Lock-In an den Punkten A und A', sowie B und B' und C und C' die gleiche Amplitude ausgibt, nur mit verschiedenen Vorzeichen. An den Punkten B und B' ist das Signal maximal, wohingegen an der Stelle D das Signal Null ist. Das Ergebnis beim Sweepon ist die erste Ableitung der Absorptionskurve, wie in Abbildung 4.2 dargestellt.



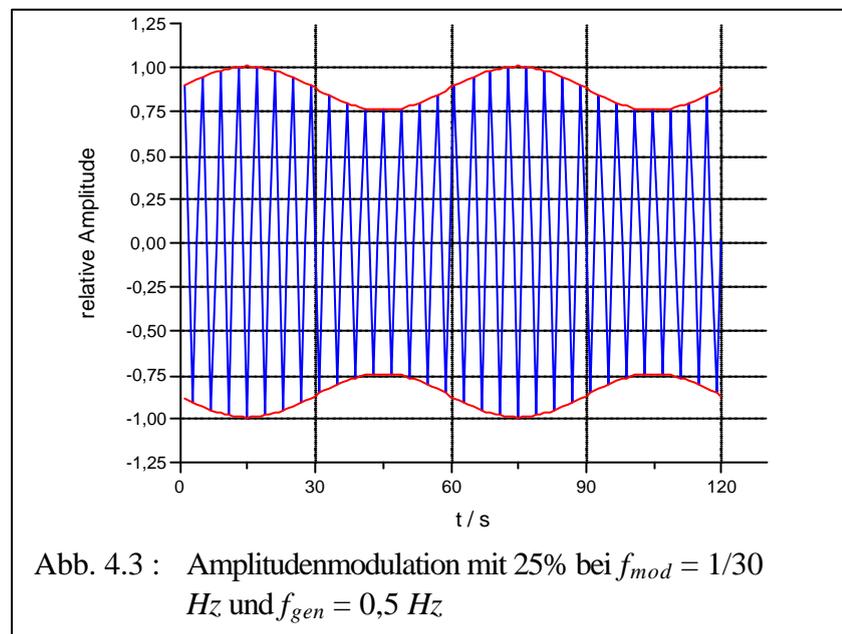
Der Frequenzhub kann am Mikrowellengenerator eingestellt werden. Der maximale Frequenzhub ist von der Modulationsfrequenz abhängig, es gilt:

$$f_{\text{mod}} \cdot 20 = 10 \text{ kHz} \cdot 20 = 200 \text{ kHz} \quad (4.1)$$

Oben wurde bereits erwähnt, dass die Phase des Referenzsignals am Lock-In dem des Modulationssignals angepasst werden kann. Dies wird im Folgenden anhand der Amplitudenmodulation (AM) erklärt. Die Modulation der Generatoramplitude wird in Prozent angegeben. Abbildung 4.3 zeigt eine Amplitudenmodulation mit 25%. Die Diode misst die Amplitudenschwankung und gibt

diese als Spannung an den Lock-In-Verstärker weiter. Der Mittelwert nach der Multiplikation mit dem Referenzsignal wird an einem Zeigerinstrument angegeben und kann als Spannung an einem Ausgang abgegriffen werden. Stimmt die Phase zwischen Modulationssignal und Referenzsignal überein (Phasendifferenz $\phi = 0^\circ$) erhält man ein maximales Ausgangssignal für $\phi = 90^\circ$ Null und für $\phi = 180^\circ$ ein minimales Ausgangssignal. Nun stellt man die Phase am Lock-In so ein, dass das Zeigerinstrument Null anzeigt, wenn man nun die Phase um $+90^\circ$ und -90° dreht, erhält man in einem Fall das Maximum und im anderen Fall das Minimum.

[11]



4.3 Aufbau

Das Spektrometer ist, wie in Abschnitt 4.1 schon erwähnt, als Brückenaufbau realisiert worden, in Abbildung. 4.4 zeigt ein Foto des Spektrometers. Die Mikrowelle wird vom Generator über einen Koaxial-Hohlleiter-Adapter, der in Abschnitt 4.5.4 besprochen wird, in das Hohlleitersystem übertragen. Ein Teil der Leistung wird mittels eines 10 dB Richtkopplers (siehe Abschnitt 4.5.7) ausgekoppelt und einem Leistungsmesskopf zugeführt. Es ist zu beachten, dass der Leistungsmesskopf gegenüber dem Hohlleitersystem elektrisch isoliert ist, um Störungen durch unterschiedliche Massen zu verhindern. Dies geschieht durch eine dünne Teflon- oder Mica-Folie. Der Leistungsmesskopf wird, benö-

tigt um den beweglichen Kurzschluss des Koaxial-Hohlleiter-Adapters optimal anzupassen. Nachdem die Leistungsregelung des Generators nicht mehr zuverlässig arbeitete, konnte die aktuell abgegebene Leistung während der Messung überprüft werden und die Leistung des Generator bedingt extern gesteuert werden. An dem ausgekoppelten Zweig des 10 dB Richtkopplers kann außerdem ein Frequenzmesser, der in Abschnitt 4.5.6 besprochen wird, angeschlossen werden, mit dem die Frequenzanzeige des Generators überprüft wurde. Im Rahmen der Messgenauigkeit des Frequenzmesser ($\pm 10 \text{ MHz}$) stimmte die Anzeige mit den gemessenen Werten überein. Es folgt eine Einwegleitung, die eine ausgezeichnete Durchlassrichtung hat und so den Generator gegenüber dem Rest der Messapparatur entkoppelt.

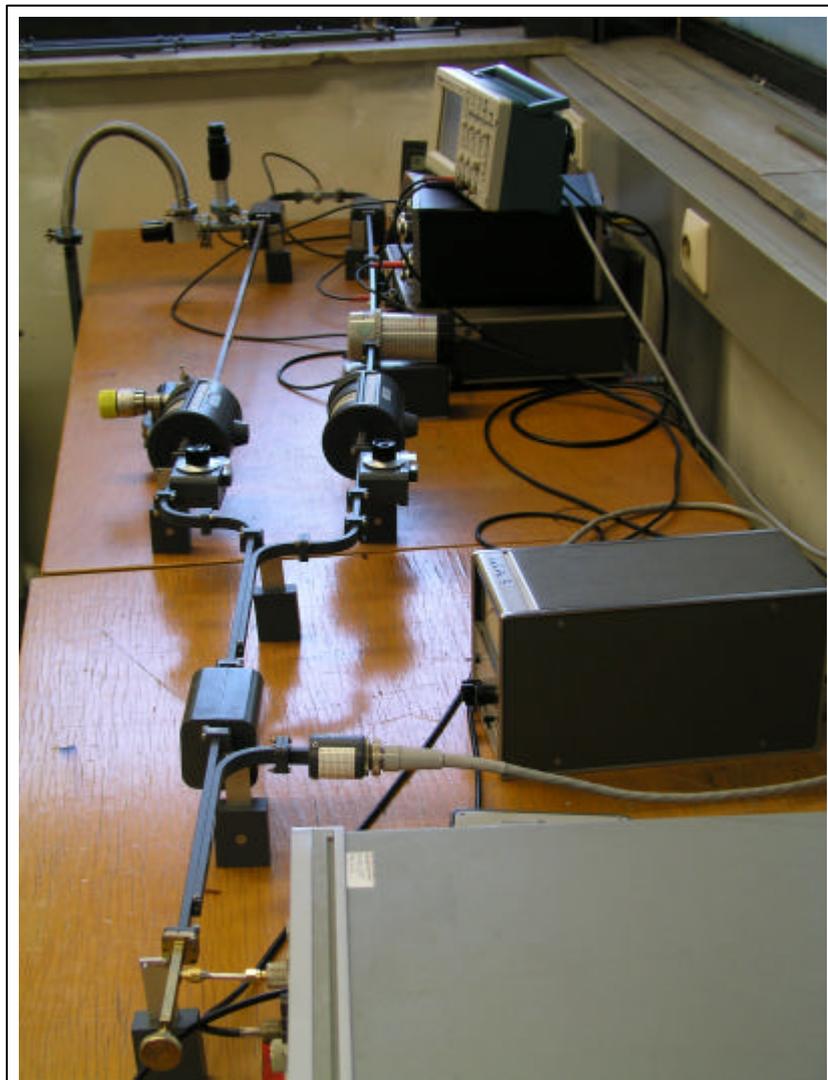


Abb. 4.4 : Aufbau des Spektrometer

Als nächstes wird die Mikrowellenleistung mittels eines 3 dB Richtkopplers in zwei gleiche Anteile aufgeteilt. Die beiden Hohlleiteräste sind identisch, nur dass der linke Ast (in Richtung der Mikrowellenausbreitung gesehen) die Absorptionszelle (siehe Abschnitt 4.5.5) enthält. Es ist wichtig, dass die Weglänge für die Mikrowelle in beiden Ästen gleich lang ist, damit beim Sweepen der Frequenz der Brückenaufbau nicht verstimmt wird. Beide Äste enthalten einen Phasenschieber, einen Abschwächer und eine Einwegleitung. Am Ende werden beide Äste wieder überlagert und die Leistung mittels einer Diode (siehe Abschnitt 4.5.2) gemessen. Auch die Diode ist, aus dem gleichen Grund wie der Leistungsmesskopf, gegenüber dem Rest des Hohlleitersystems elektrisch isoliert. Die Diodenspannung wird nun einem Lock-In-Verstärker zugeführt und verstärkt (siehe Abschnitt 4.2). Das verstärkte Signal kann mit einem Oszilloskop dargestellt, oder über eine Schnittstelle mit einem Computer aufgenommen werden.

4.4 Abstimmung des Brückenaufbaus

Für jede Messung muss der Brückenaufbau abgestimmt werden, dies geschieht mit Hilfe der Amplitudenmodulation. Dafür wird die Frequenz eingestellt, bei der die Messung stattfinden soll. Da man immer über einen Frequenzbereich

sweept, wählt man hier die Centerfrequenz. Für diese wird als erstes der Koaxial-Hohlleiter-Adapter (siehe Abschnitt 4.5.4) optimal angepasst. Das erreicht man durch Einstellen des variablen Kurzschlusses, so dass die am Leistungsmesskopf gemessene Leistung maximal ist. Nun



Abb. 4.5: Abschwächer und Phasenschieber zum Brückenabgleich

wird die Brücke mit Hilfe der beiden Abschwächer und Phasenschieber (siehe Abb. 4.5) so eingestellt, dass an der Detektordiode beide Äste destruktiv interferieren (siehe Abb. 4.6). Der Lock-In-Verstärker wird hierzu auf maximale Empfindlichkeit (0,01 mV) eingestellt und das Minimum gesucht.



Abb. 4.6: Detektordiode

Um die Phase der Modulation abzustimmen gibt man wieder etwas Leistung auf die Diode (etwa $0,02 \text{ mV}$ am Lock-In), indem man am rechten Abschwächer etwas mehr Dämpfung einstellt. Nun stellt man die Phase φ am Lock-In so ein, dass der Zeigerausschlag Null wird. Für $\varphi + 90^\circ$ und $\varphi - 90^\circ$ erhält man nun minimalen oder maximalen Ausschlag. Die Einstellungen werden für die Frequenzmodulation übernommen.

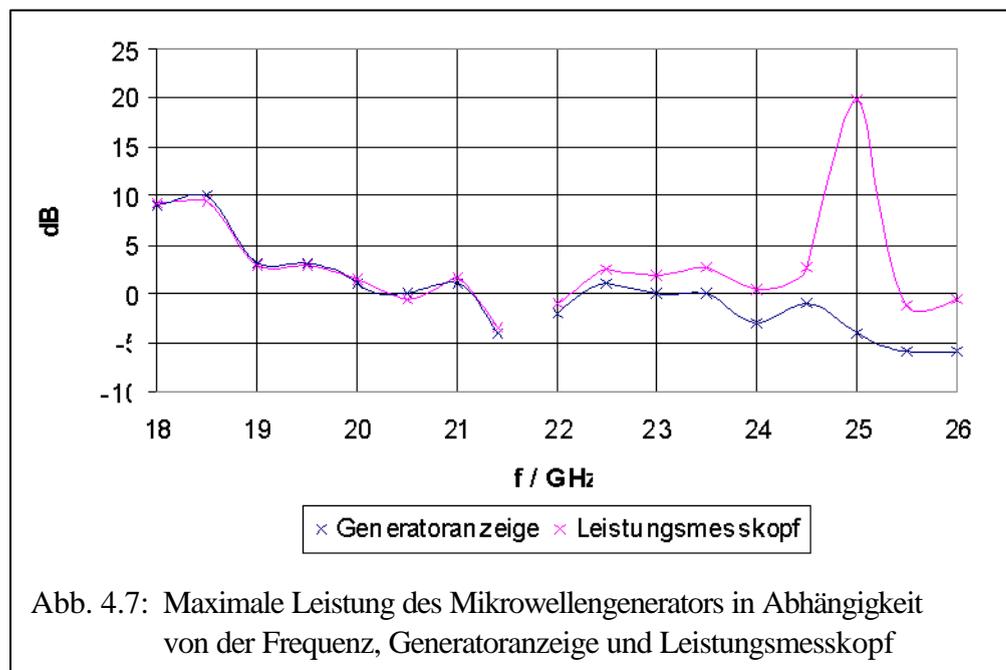
4.5 Komponenten

4.5.1 Mikrowellengenerator

Als Mikrowellenquelle wurde ein HP 8673B Synthesized Signal Generator 2,0 – 26,0 GHz verwendet (siehe Abb. 4.8). Einige Angaben zum Gerät für den verwendeten Frequenzbereich (18,0 GHz bis 26,0 GHz) sind nachfolgend aufgeführt:

Frequenzauflösung:	4 kHz
Leistung:	+10 dBm bis -100 dBm
AM-Modulation:	0 – 75 % bei 18,0 – 24,0 GHz und max. - 3 dBm 0 – 50 % bei 24,0 – 26,0 GHz und max. - 5 dBm
FM-Modulation:	max. Frequenzhub: $\min(10 \text{ MHz}, f_{\text{mod}} \cdot 20)$
Sweep Step Size:	max. 9999
Sweep dwell time:	1 – 225 ms

Leider weist der Mikrowellengenerator in der Leistung deutliche Schwankungen auf, in dem Frequenzbereichen von 21,4 GHz bis 22,0 GHz gibt er gar keine Leistung ab. Abbildung 4.7 zeigt den Leistungsverlauf der maximalen Ausgangsleistung des Generators. Wie man an der Kurve erkennt, funktioniert die interne Leistungsregelung nicht, da die angezeigte Leistung am Gerät nicht mit der gemessenen am Leistungsmesskopf übereinstimmt.



Die Leistung ist auch abhängig von der Betriebszeit, bei wiederholten Messungen mit der selben Frequenz ergaben sich unterschiedliche Werte. Dieses Problem konnte bedingt dadurch ausgeglichen werden, indem man das Signal des Leistungsmesskopfes als Steuersignal in den Generator eingespeist und somit die Leistung extern gesteuert wurde. Neben der in Abbildung 4.7 gezeigten Leistungsschwankung über den gesamten Frequenzbereich ergibt sich beim Sweepen das Problem, dass auch in kleinen Frequenzabschnitten die Leistung des Generators nicht stabil, sondern stark frequenzabhängig ist. Diese Schwankungen sind leider durch die externe Leistungssteuerung nicht zu kompensieren, was zu Störungen bei der Aufnahme der Absorptionskurven führt. Auch bei externer Leistungssteuerung zeigt der Generator häufig die Meldung „unleveled“, was bedeutet, dass die Ausgangsleistung unreguliert ist. Bei der Frequenzmodulation trat die Fehlermeldung „FM overmoded“ häufig auf, das bedeutet, dass die eingestellte Modulationsfrequenz vom Generator nicht ausgeführt werden kann. Diese Fehlermeldungen sind auch stark frequenzabhängig und machten in manchen Frequenzbereichen die Messung unmöglich.

Beim Sweepen ist der Generator, zumindest was die Frequenzmodulation angeht, nicht so stör anfällig, wobei es nicht zu kontrollieren war, ob der angezeigte Frequenzhub auch wirklich gefahren wurde. Im weiteren weist die digitale Frequenzanzeige einen Wackelkontakt auf, so dass nicht immer alle Ziffern richtig angezeigt werden. All diese Fehlfunktionen haben den Messaufwand erheblich erhöht und in manchen Frequenzbereichen völlig unmöglich gemacht.

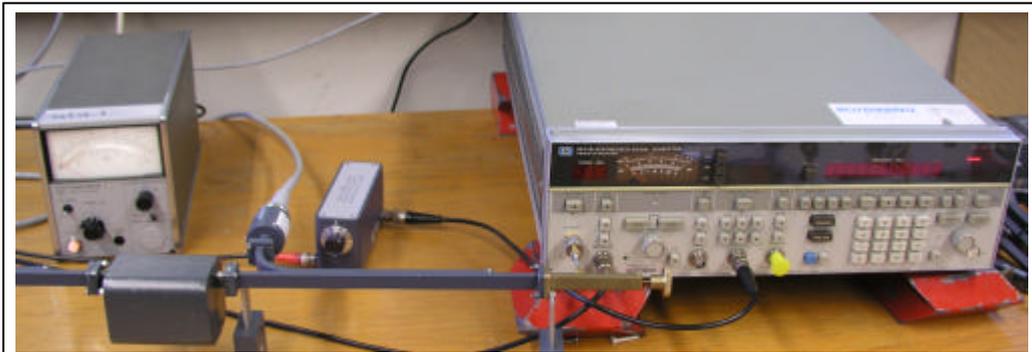


Abb. 4.8: Mikrowellengenerator mit Leistungsmesskopf zur externen Leistungssteuerung

4.5.2 Diode

Als Detektor wird eine Sylvania 1N26 Silizium-Kristall-Diode verwendet. Sie ist für den Frequenzbereich 18 GHz bis 26 GHz geeignet. In Abbildung 4.9 ist der Querschnitt einer

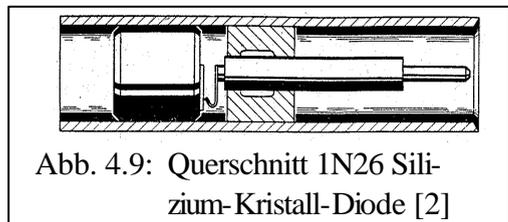


Abb. 4.9: Querschnitt 1N26 Silizium-Kristall-Diode [2]

1N26 Diode abgebildet, Abbildung 4.10 zeigt die verwendete Diode. Die Diode wird parallel zu \vec{E} -Feld in den Hohlleiter eingebaut. Die Spannung am Ausgang der Diode ist proportional zur eingestrahnten Leistung, dies gilt jedoch nur für niedrige Leistungen unter $10 \mu W$.

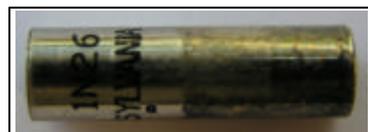
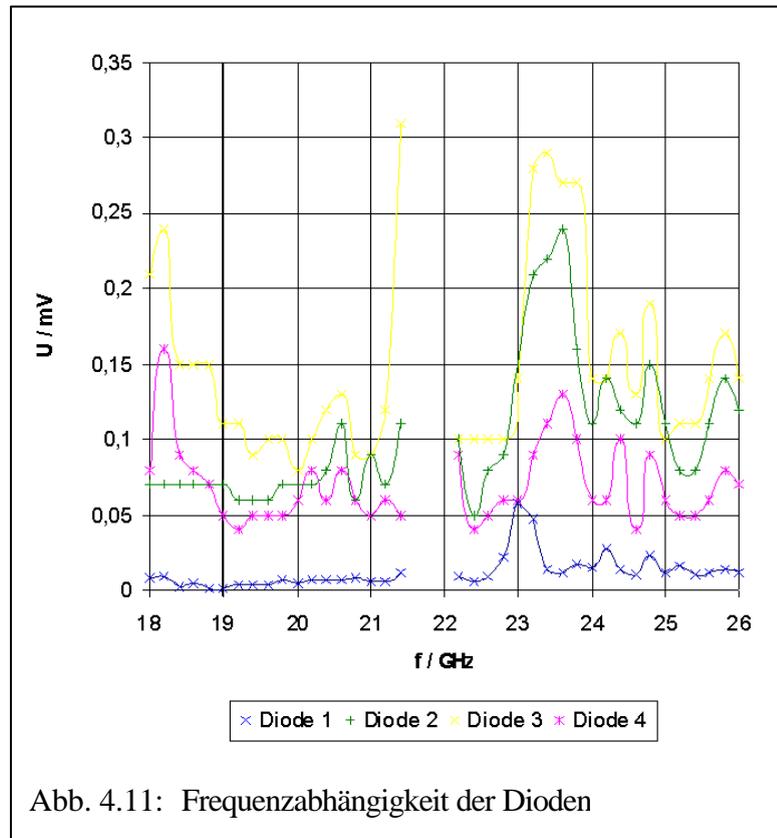


Abb. 4.10: 1N26 Diode

Die Empfindlichkeit der Diode in Abhängigkeit von der Leistung, bzw. von der Dämpfung wird in Abschnitt 5.1 bestimmt. Für die in Abbildung 4.11 gezeigten Messwerte wurde der Brückenaufbau auf destruktive Interferenz abgestimmt, da in dieser Abstimmung, die Messungen von Ammoniak durchgeführt wurden. Dargestellt ist die Frequenzabhängigkeit der Diodenspannung bei konstanter Generatorleistung von $0,2 mW$, die mit Hilfe des

Leistungsmesskopfes extern gesteuert wurde. Im Bereich zwischen 21,4 GHz und 22,2 GHz gibt der Mikrowellengenerator, wie in Abschnitt 4.5.1 schon behandelt, keine Leistung ab.

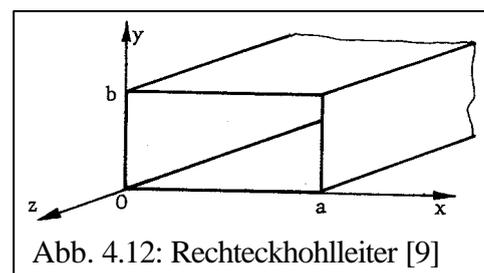


Wie man in Abbildung 4.11 erkennt, sind die Dioden unterschiedlich empfindlich. Die starken Spannungsschwankungen sind nicht alle in der Diode begründet, sondern können auch durch Stehwellen im Hohlleiter verursacht sein. Diese entstehen durch Reflektionen an Hohlleiterübergängen, den Teflonfenstern und anderen Hohlleiterbauteilen. Für die Messungen wurde Diode 3 verwendet, da sie die höchste Empfindlichkeit aufweist.

[2g]

4.5.3 Hohlleiter

Für die Realisierung des Spektrometers wurden Rechteckhohlleiter verwendet. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei $x = 0$, $x = a$, $y = 0$ und $y = b$ leitende Wände haben (Abb. 4.12). Die



Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen im Hohlleiter kann man mithilfe der Maxwell-Gleichungen beschreiben, wobei man annehmen kann, dass die Ladungsdichte ρ und die Stromdichte \vec{j} gleich Null sind [10]:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad \nabla \times \vec{B} = \mu_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (4.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \qquad \nabla \cdot \vec{B} = 0$$

Durch die Geometrie des Hohlleiters und die Annahme, dass die Wände ideale Leiter sind, erhält man die Randbedingung, dass der parallel zu den Wänden liegende \vec{E} -Feldanteil und der senkrechte \vec{B} -Feldanteil verschwinden (Abb.4.13) [3e]:

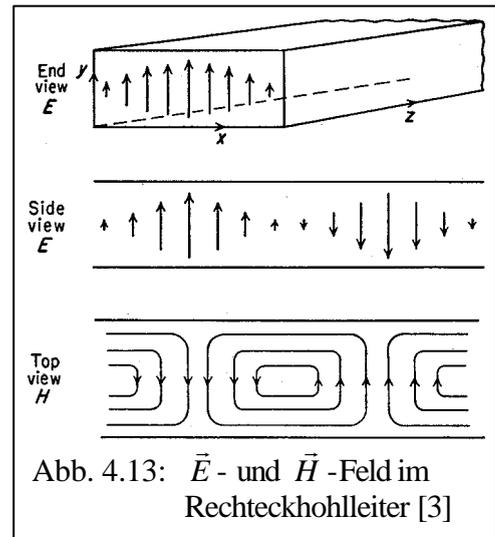


Abb. 4.13: \vec{E} - und \vec{H} -Feld im Rechteckhohlleiter [3]

$$\vec{E}_{\parallel} = \vec{0} \qquad \vec{B}_{\perp} = \vec{0} \quad (4.3)$$

Eine Lösung der Maxwell-Gleichung sind die ebenen Wellen mit [10]:

$$\vec{E} = E_0 \cdot e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})} \quad (4.4)$$

setzt man $k = \frac{2p}{I_0}$ wobei I_0 die Wellenlänge im Vakuum ist, so erhält man mit

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} :$$

$$\frac{2p}{I_0} = \sqrt{\left(\frac{2p}{I_x}\right)^2 + \left(\frac{2p}{I_y}\right)^2 + \left(\frac{2p}{I_z}\right)^2} \quad (4.5)$$

Für die I_i gelten die Randbedingungen:

- freie Ausbreitung der Welle in z-Richtung
- durch die Hohlleitergeometrie beschränkte Ausbreitung in x- und y-Richtung, $0 < x < a$ und $0 < y < b$
- Das \vec{E} -Feld verschwindet auf dem Leiterrand ($\vec{E}_{\parallel} = \vec{0}$)

Aus den beiden letzten Bedingungen folgt (siehe Abb. 4.12):

$$I_x = \frac{2a}{m} \qquad I_y = \frac{2b}{n} \qquad m, n \in \mathbb{N} \qquad (4.6)$$

Setzt man (4.6) in (4.5) ein und nennt die Wellenlänge in Ausbreitungsrichtung Hohlleiterwellenlänge $I_z \equiv I_h$, so erhält man:

$$\frac{1}{I_0} = \sqrt{\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2 + \left(\frac{1}{I_h}\right)^2} \qquad (4.7)$$

Aus dieser Gleichung erhält man:

$$I_h = \frac{1}{\sqrt{-\left(\frac{m}{2a}\right)^2 - \left(\frac{n}{2b}\right)^2 + \left(\frac{1}{I_0}\right)^2}} \qquad (4.8)$$

Um reelle Lösungen zu erhalten muss gelten:

$$\left(\frac{1}{I_0}\right)^2 > \left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2 \equiv \frac{1}{I_c} \qquad (4.9)$$

Aus (4.9) erhält man:

$$I_c = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}} > I_0 \qquad (4.10)$$

Aus Gleichung (4.10) folgt, dass sich eine Welle im Hohlleiter nur ausbreiten kann, wenn sie kleiner als die cut-off-Wellenlänge I_c ist. Diese erreicht bei einem Hohlleiter vorgegebener Geometrie ihr Maximum, wenn m und n minimal sind.

Setzt man Gleichung (4.10) in Gleichung (4.8) ein, so ergibt sich:

$$I_h = \frac{I_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{I_0}{I_c}\right)^2}} \qquad (4.11)$$

Die Zahlen m und n bezeichnen die verschiedenen Moden im Hohlleiter. Es gibt zwei Arten, die transversal elektrischen (TE) und die transversal magnetischen (TM) Moden. Die vollständige Bezeichnung einer Mode lautet daher $TM_{m,n}$, bzw. $TE_{m,n}$. m gibt die Anzahl der sich über die Hohlleiterbreite a ausbildenden Halbwellen an, n gibt die Anzahl der Halbwellen in der Höhe b an. Die Geometrie der Hohlleiter ist so gewählt, dass sich nur die Grundwelle ($TE_{1,0}$) ausbreiten kann. Mit der Breite a und der Höhe b ist die cut-off-

Wellenlänge für alle Moden durch Gleichung (4.10) gegeben. Der nutzbare Wellenlängenbereich wird also durch die Grenzfrequenz der Grundwelle und der nächst höheren Wellenmode beschränkt. Da die Dämpfung des Hohlleiters in der Nähe der Grenzwellenlänge stark ansteigt, wird meist nur der Bereich unter $0,8 \cdot I_c$ ausgenutzt. Bei genormten Hohlleitern liegt das Verhältnis von Breite a zu Höhe b in der Nähe von zwei, so dass man einen nutzbaren Wellenlängenbereich von etwa $0,5$ bis $0,8 \cdot I_c$ für die Grundwelle erhält [9a].

Die cut-off-Wellenlänge (oder Grenzwellenlänge) der $TE_{1,0}$ errechnet sich aus Gleichung (4.10) zu:

$$I_c = 2a \quad (4.12)$$

Die Abmessungen eines K-Band Hohlleiters sind:

$$a = 11,0 \text{ mm} \quad b = 4,3 \text{ mm}$$

Daraus ergibt sich die Grenzwellenlänge $\lambda_c = 22,0 \text{ mm}$, und somit ein nutzbarer Wellenlängenbereich von $11,0 \text{ mm}$ bis $17,6 \text{ mm}$. Daraus resultiert der Frequenzbereich: $18,0 \text{ GHz} - 26,5 \text{ GHz}$ für den K-Band Hohlleiter.

[2d], [3e], [9a], [10]

4.5.4 Koaxial-Hohlleiter-Adapter

Da der Mikrowellengenerator einen Koaxialanschluss besitzt, benötigt man einen Adapter um das Hohlleitersystem anzuschließen (siehe Abb. 4.15). Dieser wird dadurch realisiert, dass man einen Metallstift als Antenne parallel zum \vec{E} -Feld in den Hohlleiter ragen lässt. Dieser muss gegenüber der Hohlleiterwand elektrisch isoliert sein, wobei beachtet werden muss, dass die Impedanz von $50 \text{ } \Omega$ eingehalten wird. Für die Impedanz gilt:

$$Z = \frac{60}{\sqrt{\epsilon_r}} \cdot \ln\left(\frac{d}{b}\right) \quad (4.13)$$

wobei: b : Durchmesser des Innenleiters

d : Durchmesser des Außenleiters

Da der Durchmesser d gesucht ist, stellt man die Gleichung entsprechend um:

$$d = b \cdot \exp\left(Z \cdot \frac{\sqrt{\epsilon_r}}{60}\right) \quad (4.14)$$

Mit $b = 1,3 \text{ mm}$ und $\epsilon_r = 1$ für Luft und $Z = 50 \text{ } \Omega$ errechnet sich der Durchmesser des Loches im Hohlleiter zu $d = 3 \text{ mm}$.

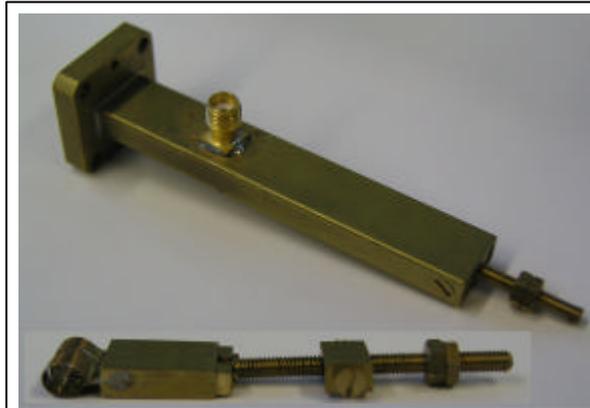


Abb. 4.14: Koaxial-Hohlleiter-Adapter und beweglicher Kurzschluss

Als Antenne wurde der gekürzte Innenleiter der erforderlichen SMA-Buchse benutzt. Diese wird auf den Hohlleiter gelötet, dadurch ist der Außenleiter mit dem Hohlleiter verbunden. Um eine optimale Leistungsübertragung zu erreichen, wurde ein beweglicher Kurzschluss verwendet, der sich über eine Schraube im Hohlleiter verschieben lässt. So kann der Abstand zwischen Metallstift und Kurzschluss für jede Frequenz auf den optimalen Abstand von $\lambda_h/4$ eingestellt werden. Um einen gut leitenden Kontakt zwischen dem beweglichen Kurzschluss und den Hohlleiterwänden zu erzielen wurde dünnes Kupfer-Berylliumblech zu Schleifen gebogen und als Kurzschluss verwendet (siehe Abb. 4.14) . Die Konstruktionszeichnung, nach der die Mechanikwerkstatt die Adapter vorbereitet hat, befinden sich im Anhang 7.1.



Abb. 4.15 : Koaxial-Hohlleiter-Adapter im Spektrometer, Übergang Generator nach Hohlleiter

[9b]

4.5.5 Absorptionszelle

Als Absorptionszelle wird ein 90,5 cm langer Hohlleiter verwendet. An beiden Enden wurden an der breiten Seite Vakuumflansche angebracht um die Zelle zu evakuieren und das zu messende Gas einzuleiten. In Abbildung 4.16 sieht man die Messzelle mit den beiden Vakuumanschlüssen. Oben ist der Anschluss der Vakuumpumpe und der Druckmesskopf zu sehen. Der unten zu erkennende Gaseinlass ist in Abbildung 4.17 vergrößert dargestellt. Das Ammoniak wird flüssig mit einer Insulinspritze durch den Gummistopfen eingespritzt und verdampft. Mit dem Ventil zur Vakuumpumpe und dem Nadelventil kann der Gasdruck in der Absorptionszelle geregelt werden. Ein Nachteil des Nadelventils ist jedoch, dass es nur gegenüber der Messzelle vakuumdicht ist, in das T-Stück jedoch, in dem sich der Ammoniak befindet, langsam Luft eindringt, wodurch die Messungen verfälscht werden. Bei den Löchern,

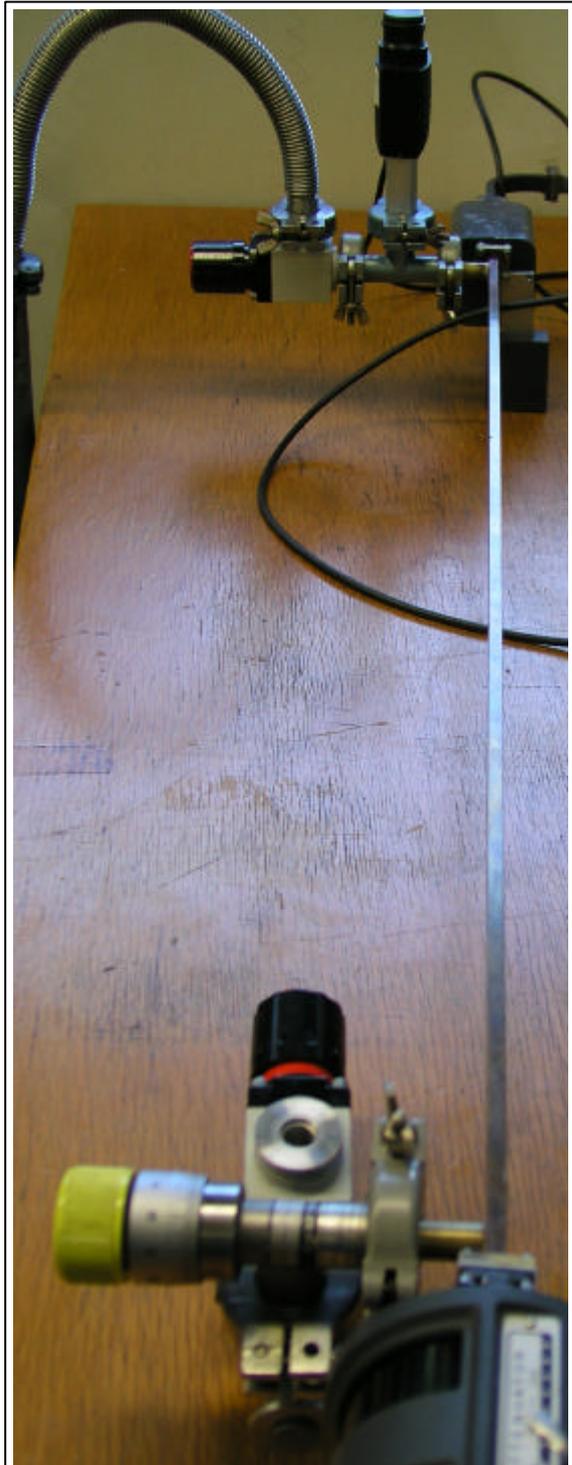


Abb. 4.16: Absorptionszelle mit Anschlüssen und Druckmesskopf

die für die Vakuumanschlüsse in den Hohlleiter gebohrt wurden, musste beachtet werden, dass der Durchmesser nicht zu groß ist, um Reflektionen zu vermeiden. Für K-Band Hohlleiter darf der Durchmesser etwa 1 mm betragen.

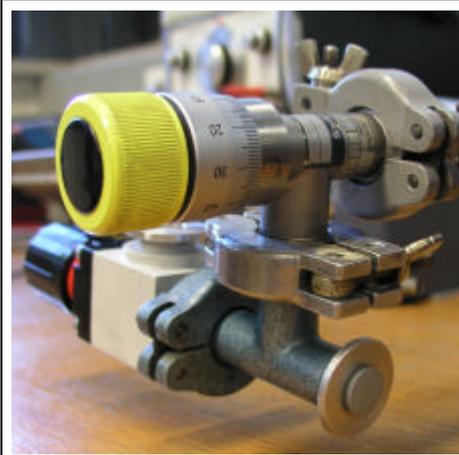


Abb. 4.17: Gasreservoir mit Nadelventil

Um die Pumpleistung zu verbessern, verwendet man mehrere solche Löcher, wobei sie gegeneinander versetzt sein müssen, um Reflektionen zu verhindern. Die Absorptionszelle ist an beiden Enden durch Teflonfenster vakuumdicht verschlossen. Die Absorptionszelle wurde durch die Mechanikwerkstatt angefertigt.

[2e]

4.5.6 Frequenzmesser

Abbildung 4.18 zeigt den verwendeten Frequenzmesser von HP (Modell K532A) für 18 GHz bis 26 GHz, welcher auf der Basis eines Hohlraumresonators arbeitet. Dieser meist zylindrische Resonator ist auf beiden Seiten kurzgeschlossen. Einer dieser Kurzschlüsse lässt sich mittels einer Mikrometerschraube verschieben, so dass die Länge des Resonators der Wellenlänge im Hohlleiter angepasst werden kann. Der



Abb. 4. 18: HP K532A Frequenzmesser
18 GHz bis 26 GHz

Hohlraumresonator ist über ein Koppelloch mit dem Hohlleiter verbunden und entzieht diesem im Resonanzfall einen Teil der Mikrowellenleistung, dieses kann mithilfe eines Leistungsmessgeräts festgestellt werden. Die Resonanzfrequenz kann durch die Position des Kurzschlusses bestimmt werden (Abb. 4.19). Die Messgenauigkeit beträgt 10 MHz. [9c]

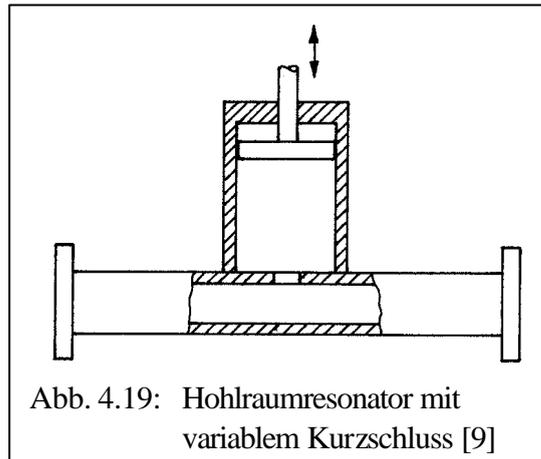


Abb. 4.19: Hohlraumresonator mit variablem Kurzschluss [9]

4.5.7 Richtkoppler

Richtkoppler werden verwendet, um einen Teil der Mikrowellenleistung aus einem Hohlleiter in einen zweiten auszukoppeln, z.B. um die Frequenz oder die Leistung der Mikrowelle zu bestimmen. Die Funktionsweise eines Richtkopplers beruht auf sogenannten Koppellöchern. Parallel zum Hohlleiter wird ein weiterer Hohlleiter angebracht (siehe Abb. 4.20). In der Verbindungsfläche

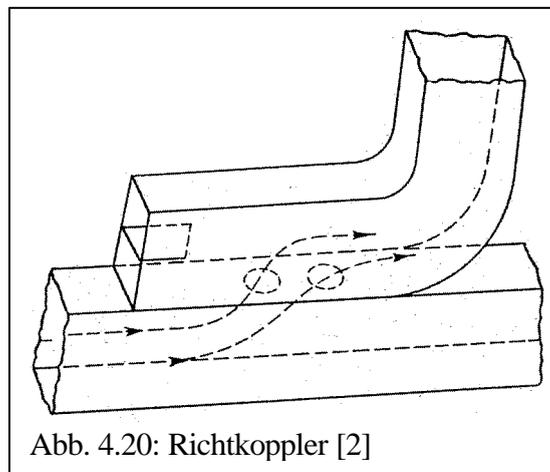


Abb. 4.20: Richtkoppler [2]

befinden sich Koppellöcher die einen Abstand von $l_h/4$ haben.

Die Welle im Hauptast wird im ersten Koppelloch zu einem Teil in den parallelen Hohlleiter gekoppelt und am zweiten Koppelloch ein weiterer Teil. Die Anteile der ausgekoppelten Welle, die

sich in Richtung der Hauptwelle

ausbreiten, befinden sich in Phase und verstärken sich gegenseitig. Hingegen heben sich die Anteile, die sich in die entgegengesetzte Richtung ausbreiten, auf, da die Phasendifferenz in diesem Fall $l_h/2$ beträgt. Das liegt daran, dass die Hauptwelle, nachdem der erste Anteil ausgekoppelt wurde, die Strecke $l_h/4$ zurücklegt und der im zweiten Loch abgekoppelte Anteil nun wieder um die Strecke $l_h/4$ zurückläuft. Um über den gesamten Frequenzbereich des genormten Hohlleiters eine gute Koppelleistung zu erzielen, wird eine große Zahl solcher Koppellöcher verwendet. Bei den im Versuch verwendeten

Rechteckhohlleitern können die Koppellöcher sowohl an der breiten, als auch an der schmalen Seite angebracht werden.

Die Koppeldämpfung wird in dB angegeben, es gilt:

$$\text{Koppeldämpfung (dB)} = 10 \cdot \lg \left(\frac{P_h}{P_k} \right) \quad (4.15)$$

wobei P_h : Leistung im Hohlleiter

P_k : Ausgekoppelte Leistung

Gebräuchliche Dämpfungen sind: 3 dB , 6 dB , 10 dB und 20 dB .

[2f], [9d]

5 Messungen

5.1 Empfindlichkeit der Diode

Um zu erfahren, bei welchen Einstellungen die Diode die besten Messergebnisse liefert und wie empfindlich sie ist, wurde die Diodenspannung in Abhängigkeit von der Dämpfung im Referenzzweig des Spektrometers gemessen. Die Brücke wurde für die Frequenz $f = 23,87 \text{ GHz}$ abgestimmt (siehe Abschnitt 4.4), da bei dieser Frequenz auch die weiteren Messungen mit Ammoniak durchgeführt wurden. Die in Tabelle 5.1 angegebenen Messwerte wurden mit folgenden Einstellungen aufgenommen:

Generator: $f = 23,87 \text{ GHz}$
AM: 25 %
Leistung: - 8 dB (-11 dB am Leistungsmessgerät)

Brücke:	Phase:	links: 53°	rechts: 38°
(Nullabgleich)	Dämpfung:	links: 0,35 dB	rechts: 0,6 dB

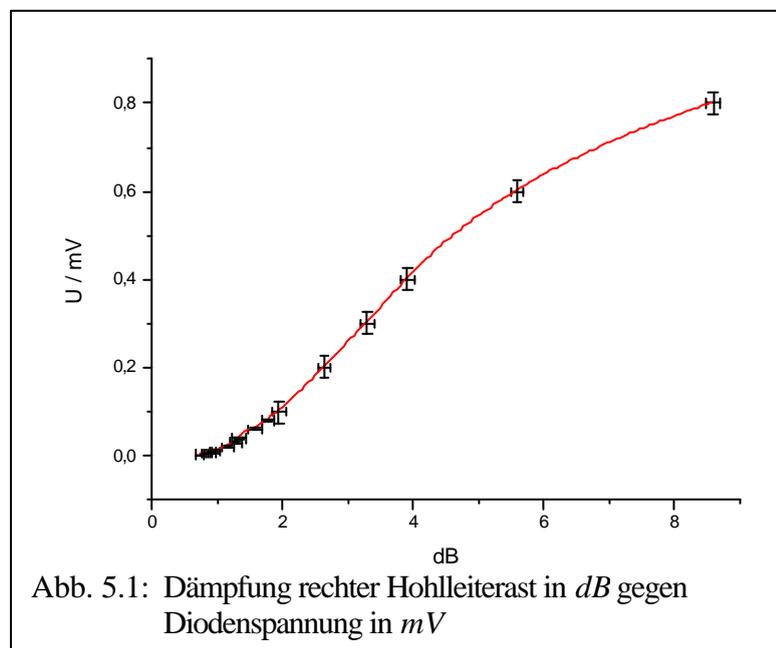
Lock-In: $f_{mod} = 10 \text{ KHz} \sim$
 $t = 100 \text{ ms}$
Phase = 139°

Es muss beachtet werden, dass das Leistungsmessgerät, wie in Abschnitt 4.3 besprochen, hinter einem 10 dB Richtkoppler die Leistung misst. In diesem Fall beträgt die Leistung im Hauptast etwa -1 dB.

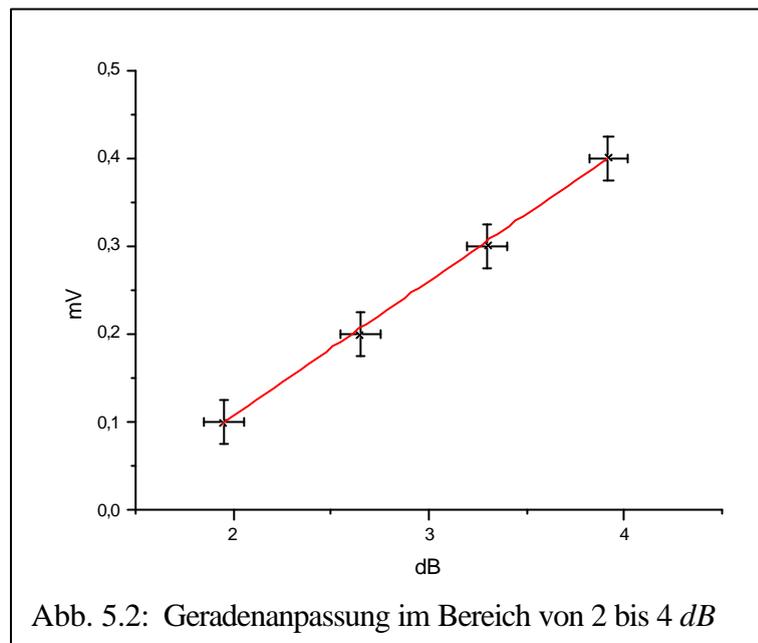
Tabelle 5.1:

Dämpfung rechts /dB	? Dämpfung rechts /dB	Diodenspannung /mV	? Diodenspannung /mV	Empfindlichkeit Lock-In /mV
0,6	0,05	0	2,5E-4	0,01
0,74	0,05	0,002	2,5E-4	0,01
0,82	0,05	0,004	2,5E-4	0,01
0,88	0,05	0,006	2,5E-4	0,01
0,93	0,05	0,008	2,5E-4	0,01
0,98	0,05	0,01	0,0025	0,03
1,16	0,1	0,02	0,0025	0,03
1,28	0,1	0,03	0,0025	0,03
1,33	0,1	0,04	0,0025	0,1
1,58	0,1	0,06	0,0025	0,1
1,78	0,1	0,08	0,0025	0,1
1,95	0,1	0,1	0,025	0,3
2,65	0,1	0,2	0,025	0,3
3,3	0,1	0,3	0,025	0,3
3,92	0,1	0,4	0,025	1,0
5,6	0,1	0,6	0,025	1,0
8,6	0,1	0,8	0,025	1,0

Trägt man die Diodenspannung gegen die Dämpfung auf, so erhält man Abbildung 5.1.



Wie man in Abbildung 5.1 erkennen kann, ist die Empfindlichkeit der Diode bei einer Dämpfung zwischen 2 dB und 4 dB am größten. In diesem Bereich ist die Steigung maximal, das heißt die Spannungsänderung pro 1 dB ist maximal.



In Abbildung 5.2 ist der Bereich von 2 dB bis 4 dB dargestellt, in dem die Diodenspannung proportional zur Dämpfung ist. Für die Geradenanpassung ergibt sich:

$$y = (0,152 \pm 0,003) \cdot x + (1,31 \pm 0,03) \quad (5.1)$$

Aus der Geradenanpassung ergibt sich, dass eine Änderung der Dämpfung um $0,066 \text{ dB}$ zu einer Änderung des Zeigerausschlages von $0,01 \text{ mV}$ führt. Da diese Messung mit einer Amplitudenmodulation von 25 % durchgeführt wurde, ist die Empfindlichkeit bei voller Leistung vier mal so groß.

Um diese maximale Empfindlichkeit auszunutzen, ist es sinnvoll die Diode für die Messung mit etwa 2 dB vorzuspannen.

5.2 Absorptionslinie des Frequenzmessers

Für diese Messreihe wurde der Frequenzmesser (siehe Abschnitt 4.5.6) in den rechten Hohlleiterast eingebaut (siehe Abb. 4.4). Am Frequenzmesser wurde die Frequenz $23,3 \text{ GHz}$ eingestellt. Es wurde je eine Messung mit Amplituden- und Frequenzmodulation durchgeführt.

5.2.1 Dämpfung des Frequenzmessers

Zuerst wurde die Dämpfung des Frequenzmessers im Resonanzfall bestimmt. Dafür wurde der Frequenzmesser vor dem Leistungsmesskopf eingebaut und

die Leistung mit und ohne Resonanz bestimmt. Diese Messung wurde für die Frequenz $f = 23,312 \text{ GHz}$ durchgeführt.

Tabelle 5.2:

Generatorleistung:	0 dB	-9 dB
Leistungsmesser ohne Resonanz:	-7 dB	-17 dB
Leistungsmesser mit Resonanz:	-8 dB	-18 dB

Wie man in Tabelle 5.2 sieht, beträgt die Dämpfung im Resonanzfall 1 dB.

5.2.2 Amplitudenmodulation

Mit folgenden Einstellungen wurde Abbildung 5.3 aufgenommen:

Generator: $f = 23,313 \text{ GHz}$
 sweep: $\Delta f = 20 \text{ MHz}$ dwell = 43 ms step = 200
 AM: 17 %
 Leistung: - 1 dB (-7 dB am Leistungsmessgerät)

Brücke: Phase: links: 54° rechts: 38°
 (0,02 mV) Dämpfung: links: 0,2 dB rechts: 0,96 dB

Lock-In: $f_{mod} = 10 \text{ KHz} \sim$
 $t = 30 \text{ ms}$
 Phase = 94°
 Empfindlichkeit: 0,3 mV

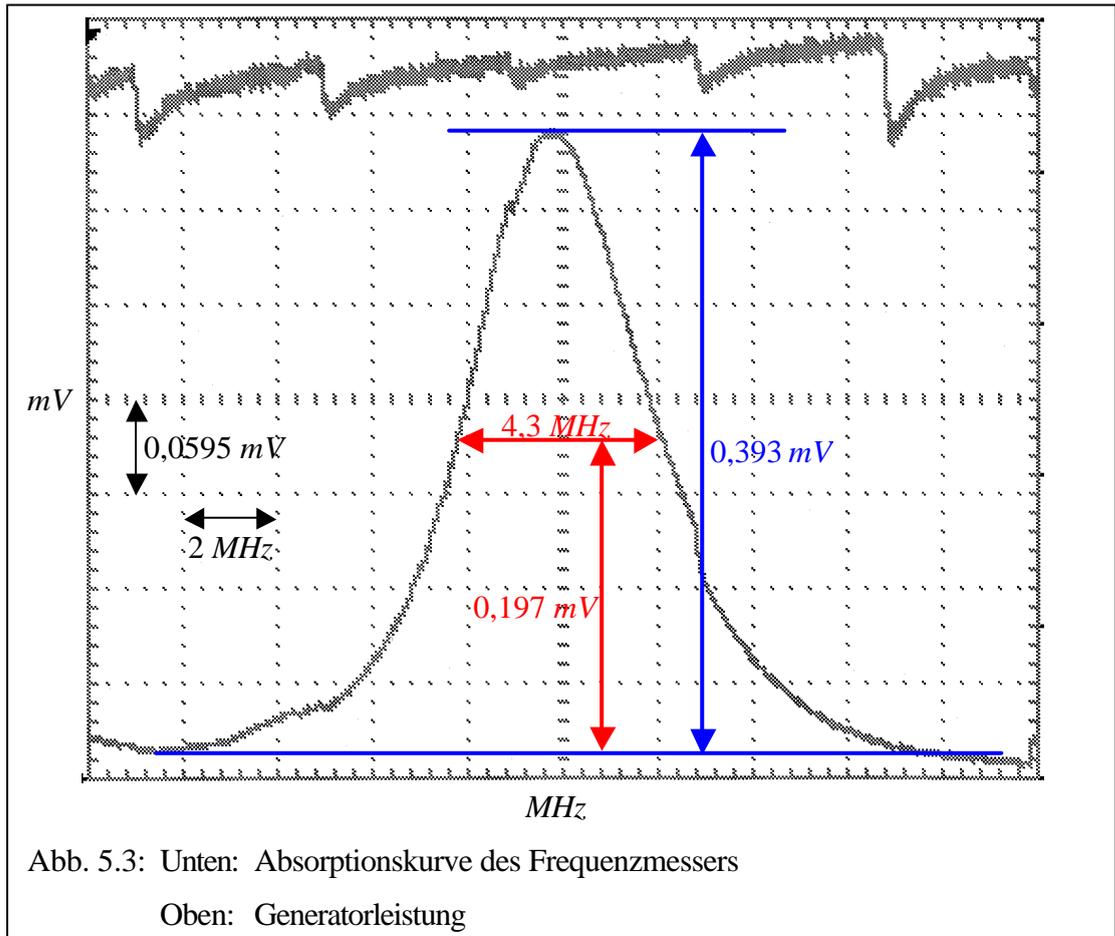


Abb. 5.3: Unten: Absorptionskurve des Frequenzmessers
Oben: Generatorleistung

Aus dieser Messung ergibt sich, dass eine Dämpfung in einem Ast um ein dB bei den oben angegebenen Einstellungen zu einem Zeigerausschlag am Lock-In-Verstärker von $0,393\text{ mV}$ führt. Die Halbwertsbreite beträgt $4,3\text{ MHz}$.

Die in Abbildung 5.3 oben dargestellte Kurve gibt die Leistung des Generators in Abhängigkeit von der Frequenz wieder. Die Leistungsschwankungen sind auch in der Absorptionskurve deutlich als Störungen zu sehen. Da der Brückenaufbau aus Gründen der Empfindlichkeitsoptimierung (siehe Abschnitt 5.1) leicht verstimmt sein muss, heben sich die Störungen nicht auf.

5.2.3 Frequenzmodulation

Für die Messung mit Frequenzmodulation wurden folgende Einstellungen verwendet:

Generator: $f = 23,312 \text{ GHz}$
 sweep: $\Delta f = 30 \text{ MHz}$ dwell = 21 ms step = 150
 FM: 3 MHz
 Leistung: - 1 dB (-8 dB am Leistungsmessgerät)

Brücke: Phase: links: 54° rechts: 38°
 (0,02 mV) Dämpfung: links: 0,2 dB rechts: 1,12 dB

Lock-In: $f_{mod} = 10 \text{ KHz} \sim$
 $t = 30 \text{ ms}$
 Phase = 121°
 Empfindlichkeit: 0,3 mV

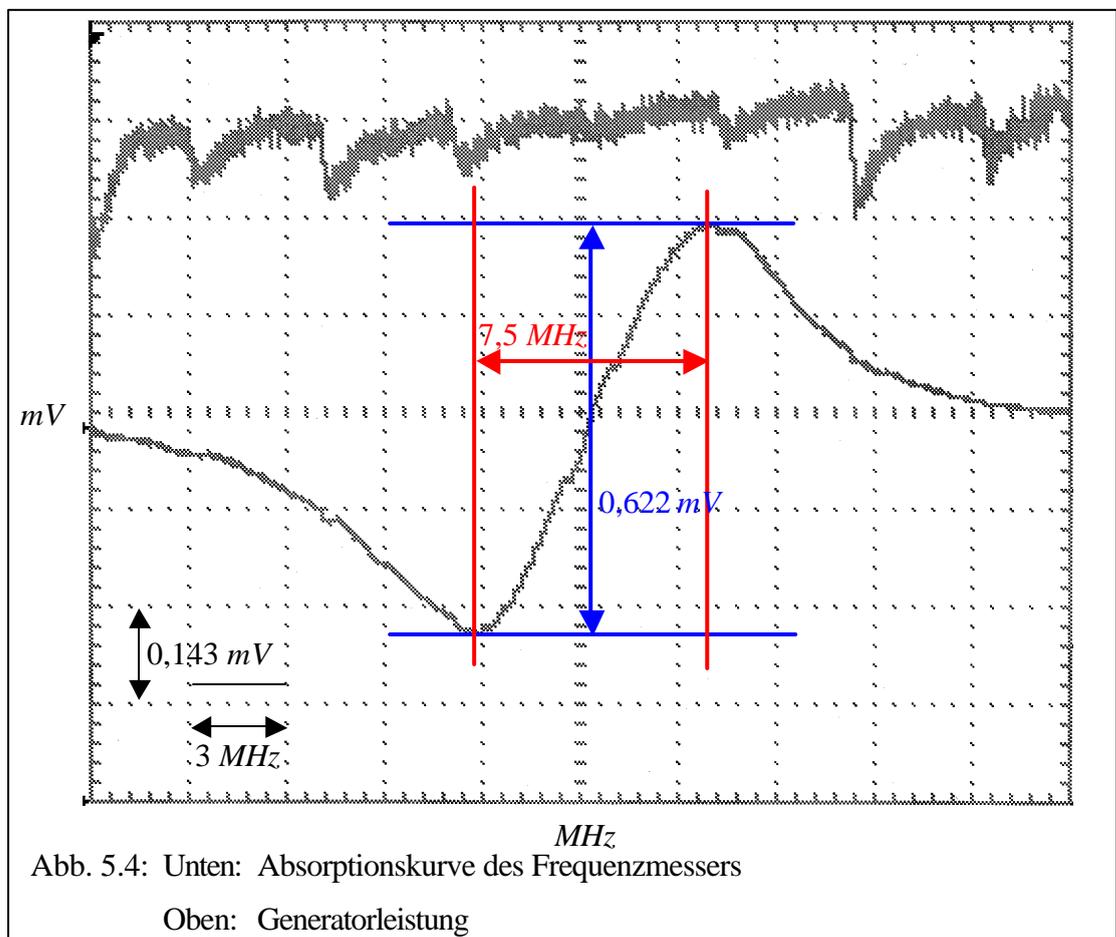


Abb. 5.4: Unten: Absorptionskurve des Frequenzmessers

Oben: Generatorleistung

Bei der Frequenzmodulation geht der Zeigerausschlag sowohl in den negativen als auch in den positiven Bereich. Die Differenz zwischen den Maximalwerten beträgt $0,622\text{ mV}$. Der Abstand der beiden Maxima beträgt $7,5\text{ MHz}$.

Auch in Abbildung 5.4 gibt die oben dargestellte Kurve die Leistung des Generators in Abhängigkeit von der Frequenz wieder. Auch bei der Frequenzmodulation sind die Leistungsschwankungen in der Absorptionskurve deutlich als Störungen zu sehen.

5.3 Druckabhängigkeit der Absorptionslinie

Wie in Abschnitt 3.5 schon diskutiert, ist die Linienbreite vom Gasdruck abhängig. Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurde die NH_3 3,3 Inversionslinie bei $23,87\text{ GHz}$ bei unterschiedlichen Drücken gemessen. Folgende Einstellungen wurden für diese Messreihe verwendet:

Generator: $f = 23,87\text{ GHz}$
 sweep: $\Delta f = 20\text{ MHz}$ dwell = 120 ms step = 400
 FM: druckabhängig, siehe Tabelle 5.3
 Leistung: -20 dB (-20 dB am Leistungsmessgerät)

Brücke: Phase: links: 53° rechts: 38°
 Dämpfung: links: $0,35\text{ dB}$ rechts: $2,0\text{ dB}$

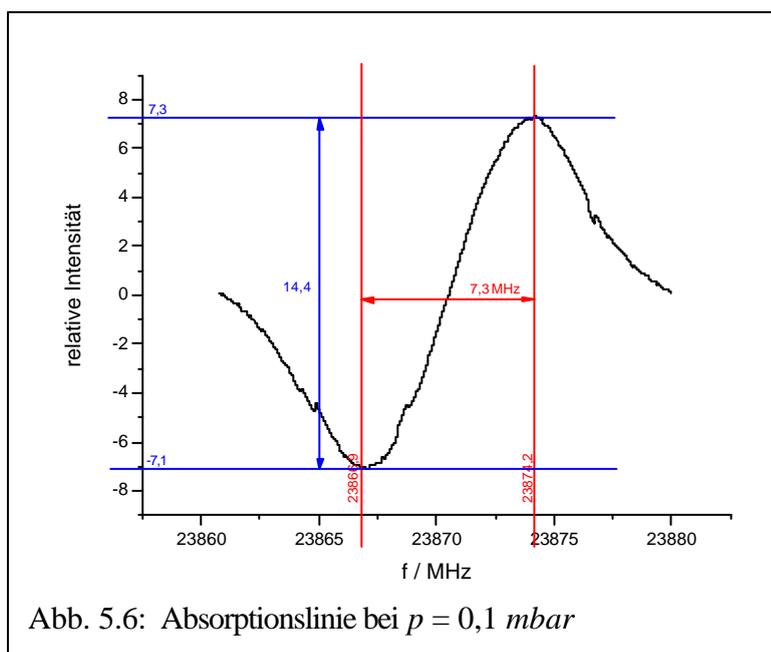
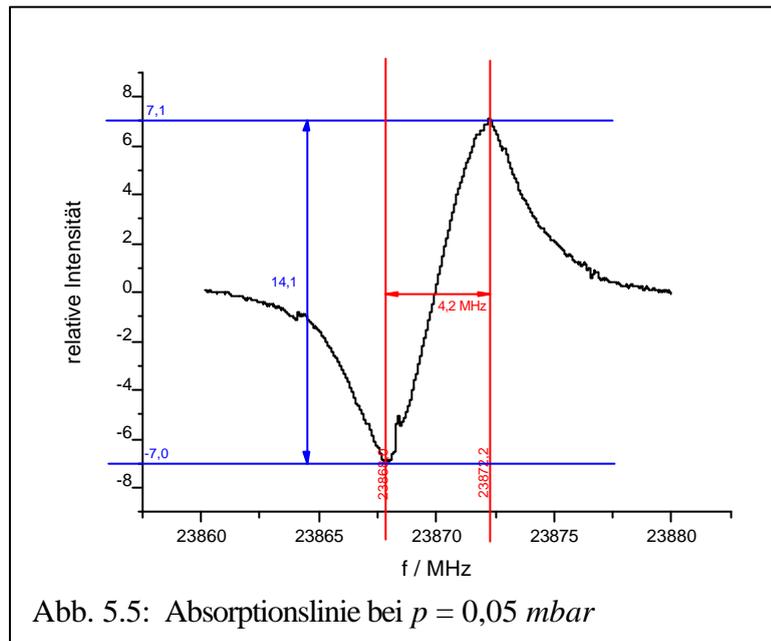
Lock-In: $f_{\text{mod}} = 10\text{ KHz} \sim$
 $t = 100\text{ ms}$
 Phase = 8° (-)
 Empfindlichkeit: $0,03\text{ mV}$

Die Drücke bei denen gemessen wurde und die optimale Frequenzmodulation, sowie die errechnete HWHM-Werte, sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3:

Druck /mbar	$(0,1 \pm 0,01)$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
FM / MHz	$(4,0 \pm 0,1)$	$(2,0 \pm 0,1)$
Δn / MHz	1,95	0,98

Die Messwerte wurden über eine RS232 - Schnittstelle und dem Programm DMM2000 von dem Kithley Multimeter 2000 aufgenommen, welches an den Ausgang des Lock-In-Verstärkers angeschlossen wurde. Damit war es möglich den Untergrund zu subtrahieren. Dieser wurde für jede Frequenzmodulation (siehe Tabelle 5.3) nach Spülen der Absorptionszelle bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgenommen. Die Abbildungen 5.5 und 5.6 zeigen die aufgenommenen Kurven.



Nach Gleichung (3.35) ist die Intensität unabhängig vom Gasdruck, dies kann durch die Messungen bestätigt werden. Für die Linienbreite gilt nach Gleichung (3.30), dass diese proportional zum Druck ist. Die Messung zeigt, dass bei doppeltem Druck die Linie um den Faktor 1,7 breiter ist. Bedenkt man das der Abstand der Maxima auch von dem verwendeten Frequenzhub bei der Frequenzmodulation beeinflusst wird, so kann man die Proportionalität durchaus im Rahmen der Messgenauigkeit als bestätigt ansehen.

Wie man in Tabelle 5.3 sieht, ergibt sich die optimale Frequenzmodulation, wie in Abschnitt 4.2 diskutiert, aus $2 \cdot \Delta n$. Aufgrund der in Abschnitt 4.5.1 beschriebenen Probleme mit dem Mikrowellengenerator, sind die beobachteten Abweichungen in den Messwerten gerechtfertigt, eine genauere Auswertung ist daher nicht sinnvoll.

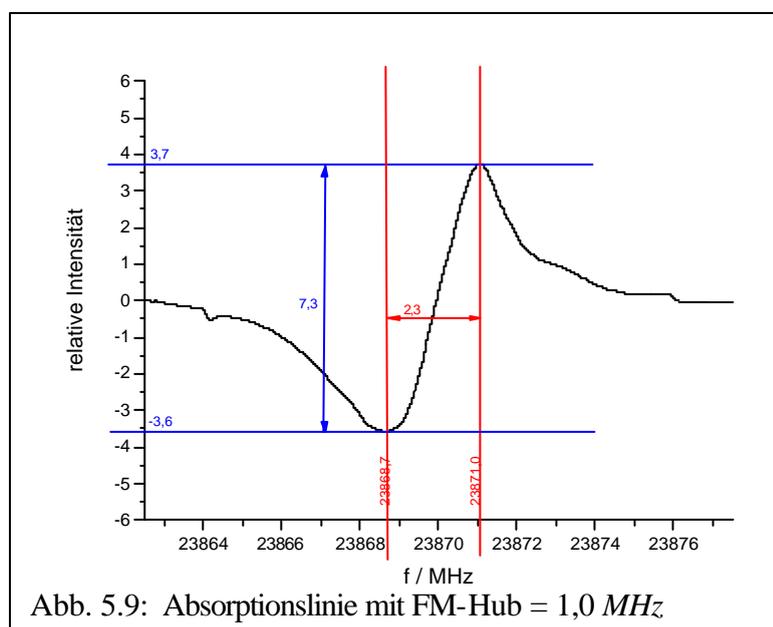
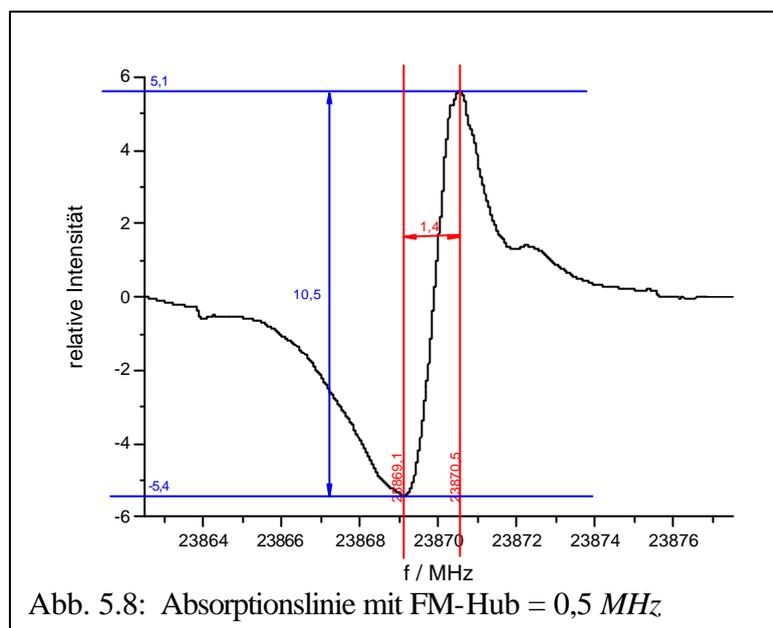
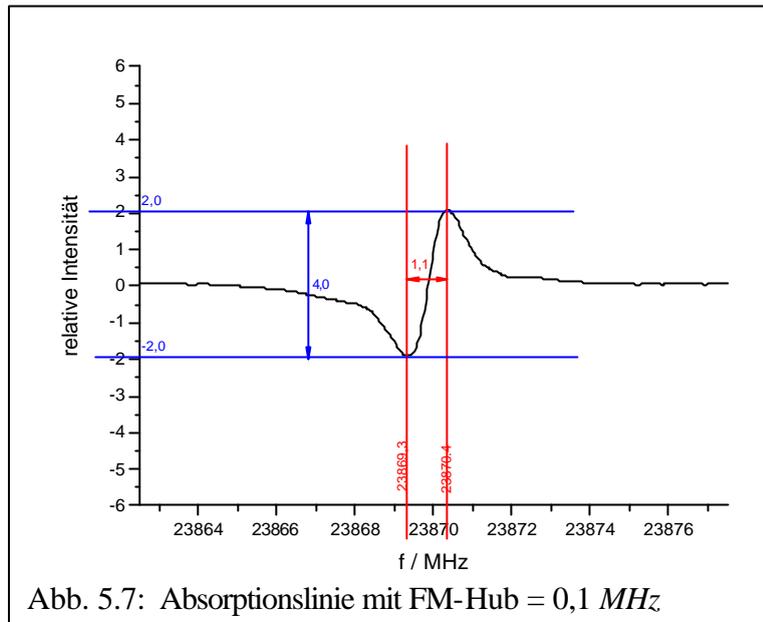
5.4 Einfluss des Frequenzhubs

Wie in Abschnitt 4.2 schon dargelegt, hat die Größe des Frequenzhubs bei der Frequenzmodulation Einfluss auf die detektierte Absorptionskurve. Bei einem Druck von $(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ mbar wurden die in den Abbildungen 5.7 bis 5.9 dargestellten Kurven aufgenommen. Dabei wurden die folgenden Einstellungen verwendet:

Generator: $f = 23,87$ GHz
 sweep: $\Delta f = 20$ MHz dwell = 100 ms step = 200
 FM: 0,1 MHz, 0,5 MHz und 1,0 MHz
 Leistung: - 10 dB (-10 dB am Leistungsmessgerät)

Brücke: Phase: links: 53° rechts: 38°
 Dämpfung: links: 0,35 dB rechts: 3,0 dB

Lock-In: $f_{mod} = 10$ KHz ~
 t = 100 ms
 Phase = 118° (+)
 Empfindlichkeit: 0,3 mV



Die in Abbildung 5.8 dargestellte Kurve mit einem FM-Hub von 0,5 MHz hat die maximale Intensität. Für 0,1 und 1,0 MHz ist die gemessene Intensität geringer. Für jede Frequenz und jeden Druck muss die optimale Einstellung für den Frequenzhub herausgefunden werden. Auch bei diesen Messwerten kann man deutlich die Störungen durch die Generatorschwankungen erkennen.

5.5 Sättigungseffekt

Wie in Abschnitt 3.5 besprochen, kommt es bei niedrigen Drücken und hohen Mikrowellenleistungen bei intensiven Absorptionslinien zum sogenannten Sättigungseffekt. Wie aus Tabelle 3.1 in Abschnitt 3.4 zu ersehen ist, ist die hier betrachtete 3,3 NH₃ Inversionslinie mit $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ die stärkste im betrachteten Frequenzbereich. Die Messungen in Abbildungen 5.10 bis 5.12 wurden mit nur etwa -3 dB in der Absorptionzelle gemessen, wohingegen die Messungen in Abschnitt 5.3 mit etwa -13 dB durchgeführt wurden, d.h. hier wurde die zehnfache Leistung verwendet. Die Intensität der Absorptionslinie nimmt mit abnehmendem Druck ebenfalls ab, da sich der Sättigungseffekt immer stärker bemerkbar macht. Ansonsten wurden die folgende Einstellungen

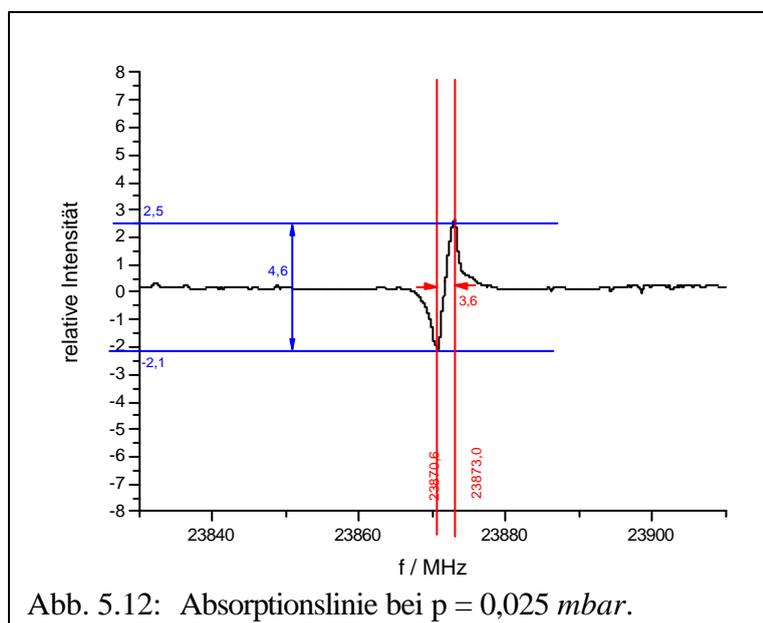
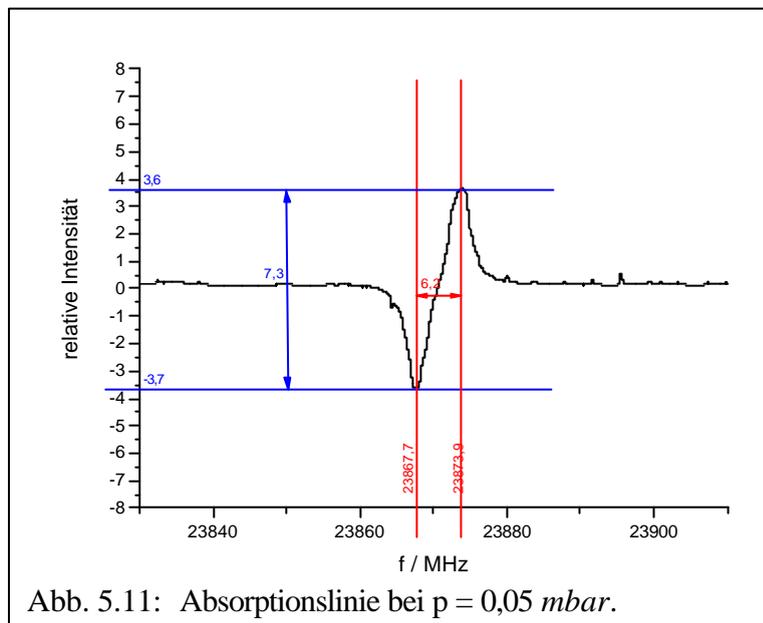
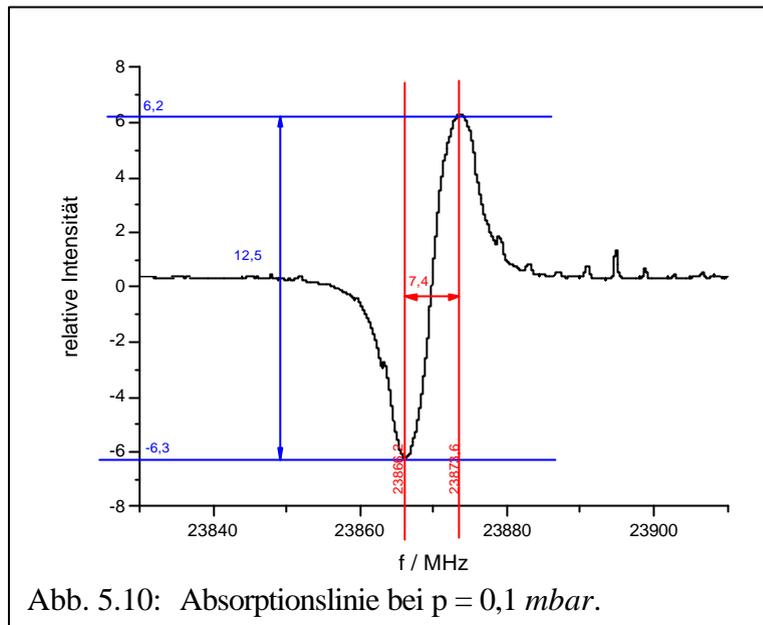
Generator: $f = 23,87 \text{ GHz}$
 sweep: $\Delta f = 100 \text{ MHz}$ dwell = 100 ms step = 400
 FM: druckabhängig, siehe Tabelle 5.3
 Leistung: - 4 dB (-10 dB am Leistungsmessgerät)

Brücke: Phase: links: 54° rechts: 38°
 Dämpfung: links: 0,35 dB rechts: 2,0 dB

Lock-In: $f_{mod} = 10 \text{ KHz} \sim$
 $t = 100 \text{ ms}$
 Phase = 139° (+)
 Empfindlichkeit: 0,3 mV

Tabelle 5.4:

Druck /mbar	$(0,1 \pm 0,01)$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
FM / MHz	$(4,5 \pm 0,1)$	$(4,5 \pm 0,1)$	$(3,0 \pm 0,1)$



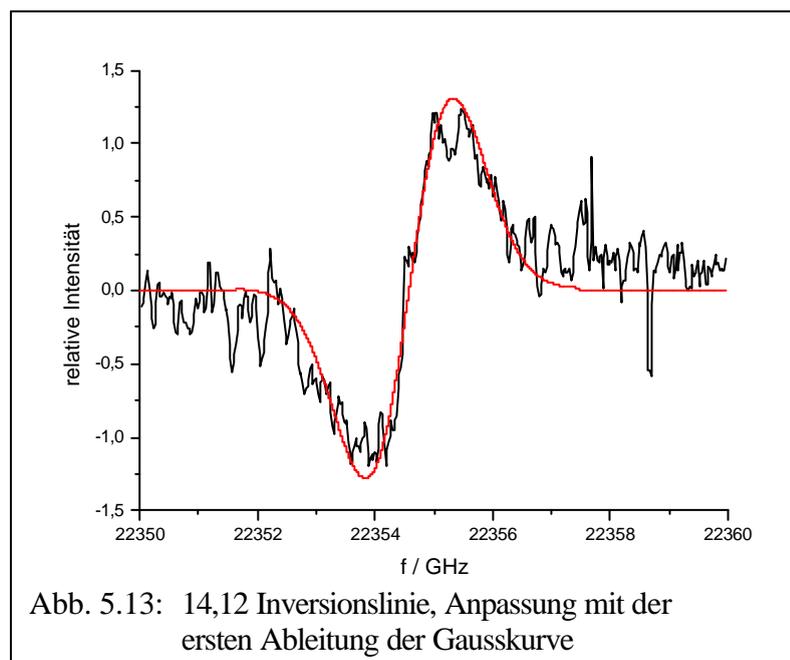
5.6 Empfindlichkeit

Die schwächste Linie, die mit dem Spektrometer noch nachgewiesen werden konnte, ist die 14,12 NH_3 Inversionslinie mit einer Frequenz von 22,355 GHz und einer Intensität von $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Für die Messung wurden die folgenden Einstellungen verwendet:

Generator: $f = 22,355 \text{ GHz}$
 sweep: $\Delta f = 10 \text{ MHz}$ dwell = 40 ms step = 250
 FM: 400 kHz
 Leistung: + 1 dB (-8 dB am Leistungsmessgerät)

Brücke: Phase: links: 54° rechts: 38°
 Dämpfung: links: 0,28 dB rechts: 3,0 dB
 Druck: 0,05 mbar

Lock-In: $f_{mod} = 10 \text{ kHz} \sim$
 $t = 30 \text{ ms}$
 Phase = $154^\circ (+)$
 Empfindlichkeit: 0,01 mV



Die Anpassung in Abbildung 5.13 erfolgte mit der 1. Ableitung der Gausskurve:

$$\text{Gausskurve: } y = y_0 + \frac{A}{s \cdot \sqrt{\frac{p}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{2(x-x_c)^2}{s^2}\right) \quad (5.2)$$

$$\text{1. Ableitung: } y' = -\frac{4 \cdot A}{s^3 \cdot \sqrt{\frac{p}{2}}} \cdot (x-x_c) \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot (x-x_c)^2}{s^2}\right) \quad (5.3)$$

wobei: y_0 : Baseline Offset

A : Fläche zwischen Kurve und Baseline

x_0 : Centerfrequenz des Peaks in Hz

s : Standardabweichung in Hz

Aus der Anpassung ergeben sich folgende Werte:

$$A = 1,8 \cdot 10^8$$

$$x_0 = 22354,6 \text{ MHz}$$

$$s = (1,50 \pm 0,02) \text{ MHz}$$

Der Literaturwert der Frequenz für die 14,12 Inversionslinie ist nach Tabelle 3.1: 22355 MHz, somit ergibt sich eine Abweichung von 400 kHz, bzw. 10⁻⁵%. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Werte überein.

Die theoretisch zu erwartende Druckverbreiterung errechnet sich nach Gleichung (3.30) mit $p = 0,05 \text{ mbar}$ und $T = 293^\circ\text{K}$ zu: 145 kHz bis 1,45 MHz. Der genaue Wert kann nicht angegeben werden, da T von dem beobachteten Übergang abhängt und keine Literaturangabe für die 14,12-Inversionslinie gefunden wurde. Da dies die HWHM ist, gilt für die zu erwartende Halbwertsbreite s : 290 kHz bis 2,9 MHz. Die gemessene Halbwertsbreite liegt innerhalb dieser Grenzen. Somit stimmen Messung und Theorie im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

6 Resümee und Ausblick

Im Rahmen dieser Staatsexamensarbeit wurde ein funktionstüchtiges Mikrowellenspektrometer im K-Band aufgebaut, welches sich grundsätzlich als Fortgeschrittenen Praktikumversuch im I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln einsetzen lässt. Jedoch sind noch einige Verbesserungen möglich, wie teilweise aus den in der Arbeit geschilderten Problemen hervorgeht, die weiter unten im Text besprochen werden. Die mit Ammoniak durchgeführten Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Ergebnissen. So konnte im einzelnen die Druckabhängigkeit der Liniensbreite an der 3,3-Inversionslinie von Ammoniak untersucht werden (Abschnitt 5.3), ebenso der Zusammenhang zwischen Frequenzhub bei der Frequenzmodulation und der aufgenommenen Messkurve (Abschnitt 5.4). Weiter wurde der Sättigungseffekt untersucht (Abschnitt 5.5) und die Empfindlichkeit des Spektrometers ermittelt (Abschnitt 5.6). In der Vorbereitung der Messungen wurde die Diodenempfindlichkeit untersucht (Abschnitt 5.1), ebenfalls wurden Messungen mit dem Frequenzmesser durchgeführt (Abschnitt 5.2). Im Rahmen eines Fortgeschrittenen Praktikumversuches wären die genannten Messungen alle durchführbar und könnten so einen ersten Einblick in die Theorie und die Technik der Mikrowellenspektroskopie gewähren.

Neben Ammoniak wurden auch noch Messungen an Chlorbenzol durchgeführt, die aber leider zu keinem Ergebnis führten, da die Intensitäten der einzelnen Rotationsübergänge zu gering sind, um mit diesem Spektrometer nachgewiesen zu werden.

Neben der in diesem Aufbau verwendeten Möglichkeit, die Messungen mit einer Diode aufzunehmen, wurde auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, am Ende der Absorptions- und Referenzstrecke je einen Koaxial-Hohlleiter-Adapter zu verwenden und beide Äste in einen Mischer einzuspeisen. Da der zur Verfügung stehende Mischer aber defekt war und nicht repariert werden konnte, wurde dieses Vorhaben verworfen.

Bevor das Spektrometer als Fortgeschrittenen Praktikumversuch eingesetzt wird, sollten jedoch noch folgende Verbesserungen vorgenommen werden:

- Der Mikrowellengenerator muss repariert, oder durch einen funktionierenden ersetzt werden (Abschnitt 4.5.1).

- Für die Messungen sollte eine Diode mit geringeren Frequenzabhängigkeit angeschafft werden (Abschnitt 4.5.2).
- Das Nadelventil, welches das Gasreservoir von der Messzelle trennt, sollte durch ein an beiden Anschlüssen vakuumdichtes ausgetauscht werden (Abschnitt 4.5.5).
- Um den Druck in der Messzelle besser zu regulieren, sollte zwischen Vakuumpumpe und Messzelle ebenfalls eine Nadelventil eingebaut werden. In diesem Fall müsste aber ggf. noch ein Beipass für das Vorvakuum eingebaut werden, da sich der Pumpquerschnitt durch das Nadelventil verkleinert.
- Der Lock-In-Verstärker, der in dieser Arbeit verwendet wurde, lässt nur eine Modulationsfrequenz von maximal 10 kHz zu. Da der Frequenzhub der Frequenzmodulation von der Modulationsfrequenz limitiert wird, wäre ein Lock-In-Verstärker, der eine größere Modulationsfrequenz verarbeiten könnte, besser. Dadurch könnten Messungen auch bei größeren Drücken durchgeführt werden (Abschnitt 4.2).
- Für die Messwerterfassung und Auswertung muss ein Computer und eine entsprechende Software angeschafft werden, z.B. Labview.

Abschließend kann festgehalten werden, dass das Ziel, ein Mikrowellenspektrometer für einen Fortgeschritten Praktikumversuch zu entwickeln, als erreicht angesehen werden kann.

7 Anhang

7.1 Koaxial-Hohlleiter-Adapter

Die Abbildungen 7.1 bis 7.5 sind um 50 % verkleinert abgebildet, der original Maßstab ist $1\text{ cm} = 1\text{ mm}$. Alle Angaben sind in Millimeter.

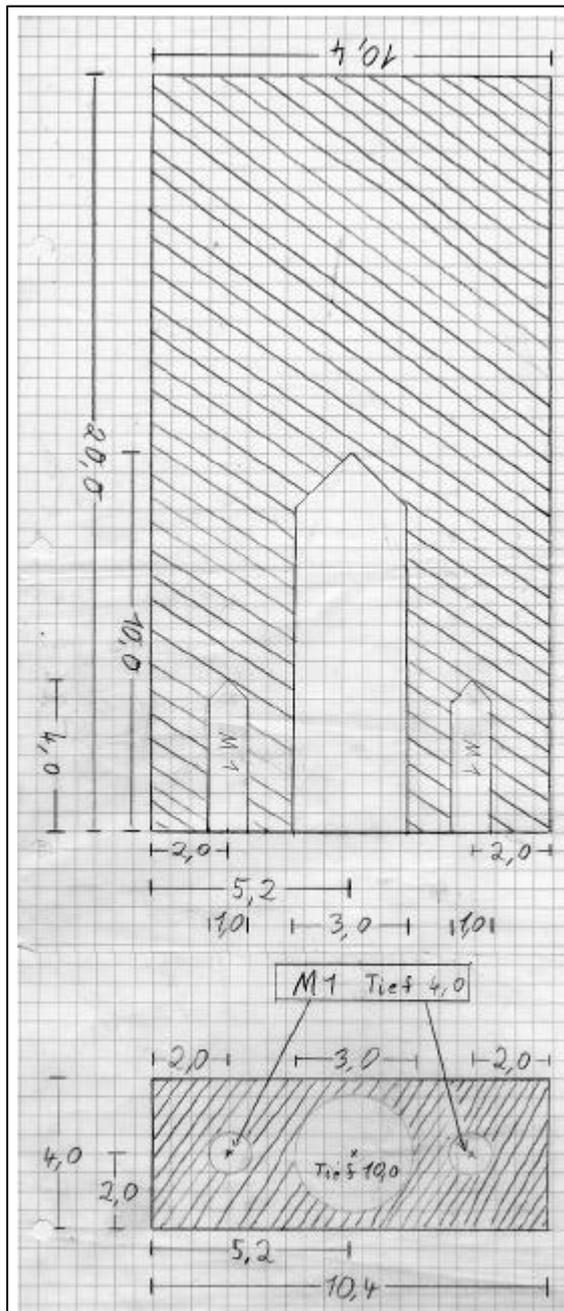


Abb. 7.1: Beweglicher Kurzschluss
oben: Aufsicht
unten: Rückansicht

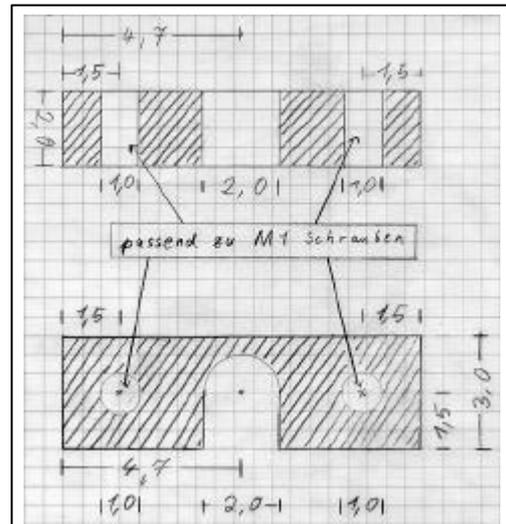


Abb. 7.2: Lager für Gewinde am Kurzschluss
oben: Aufsicht
unten: Frontansicht

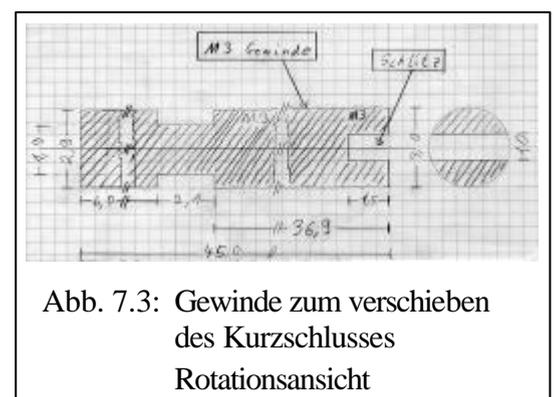


Abb. 7.3: Gewinde zum verschieben des Kurzschlusses
Rotationsansicht

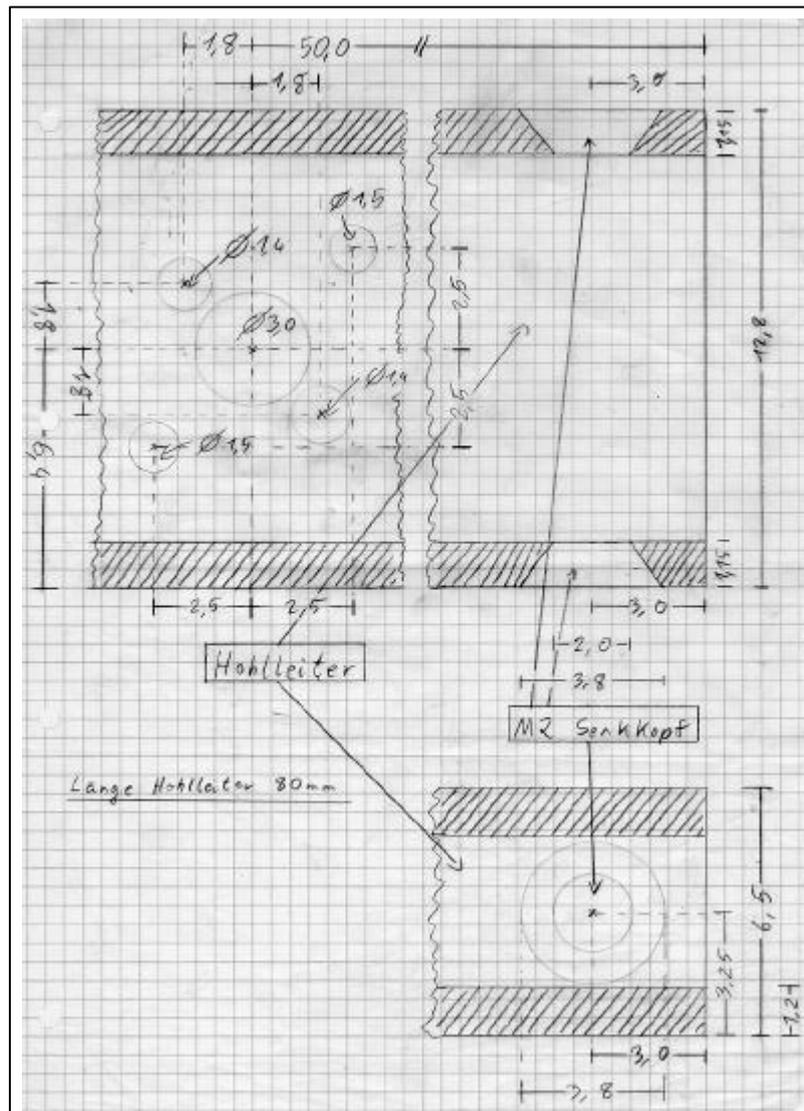
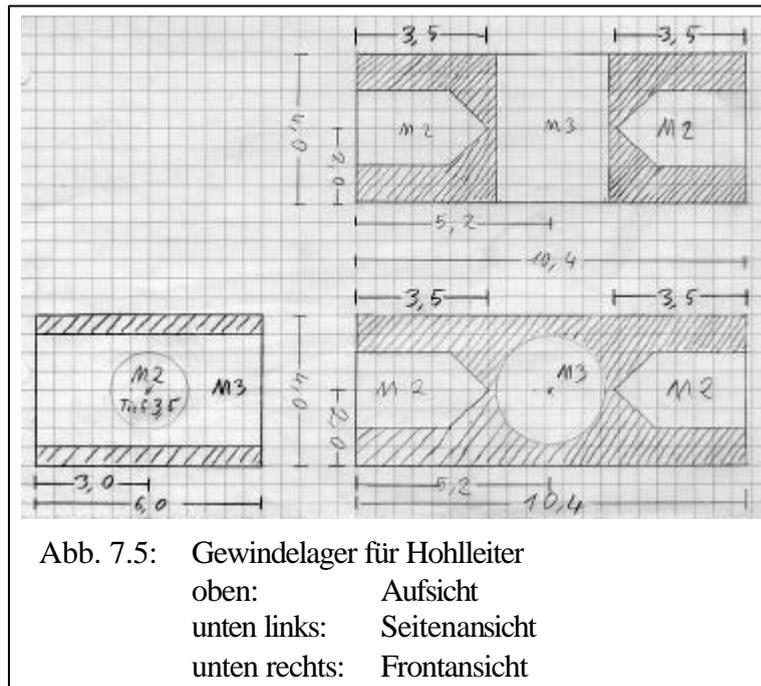


Abb. 7.4: Hohlleiter

- oben links: Bohrungen für SMA-Buchse
- oben rechts: Bohrungen für Gewindelager
Aufsicht
- unten: Bohrungen für Gewindelager
Seitenansicht



8 Abbildungsnachweis

Hier sind alle Abbildungen aufgeführt, die aus anderen Werken verwendet wurden. Die Nummern in eckigen Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis (9).

- Abb. 2.1: [1] S. 37
- Abb. 3.1: [1] S.95
- Abb. 3.2: [1] S. 95
- Abb. 3.3: modifiziert nach [1] S. 103
- Abb. 3.4: [1] S. 104
- Abb. 3.5: [1] S. 85
- Abb. 3.6: [6] S. 14
- Abb. 3.7: [8] S. 177
- Abb. 3.8: [1] S. 173
- Abb. 4.1: [11] S. 6
- Abb. 4.2: [11] S. 5
- Abb. 4.9: [2] S. 33
- Abb. 4.12: [9] S.49
- Abb. 4.13: [3] S.382
- Abb. 4.19: [9] S. 65
- Abb. 4.20: [2] S. 28

9 Literaturverzeichnis

- [1] Hollas, J.M., (1995). *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg, Braunschweig / Wiesbaden
- [1a] S. 94 – 105
 - [1b] S. 21
 - [1c] S. 141 – 149
 - [1d] S. 81 – 89
 - [1e] S.172 – 174
 - [1f] S. 31 – 34
 - [1g] S. 1f
- [2] Gordy, W., Smith, W. V., Trambaruko, R. F., (1953). *Microwave Spectroscopy*, Wiley, New York
- [2a] S. 89 –108
 - [2b] S. 127 – 131
 - [2c] S. 185 – 211
 - [2d] S. 20 – 23
 - [2e] S. 37 – 41
 - [2f] S.25 – 29
 - [2g] S.33 – 37
- [3] Townes, C. H., Schawlow, A. L., (1975). *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications, New York
- [3a] S. 640
 - [3b] S. 48 – 82
 - [3c] S. 300 – 314
 - [3d] S. 336 – 347
 - [3e] S.376 – 385
 - [3f] S. 425 – 427
- [4] Pointer, R. L., Kakar, R. K., (1975). *The microwave frequencies, line parameter, and spectral constants for $^{14}\text{NH}_3$* , in: The Astrophysical Journal Supplement Series No. 277,**29** S. 87 – 96

- [5] Maier, W., (1951). *Die Mikrowellenspektren molekularer Gase und ihre Auswertung*, in: *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, Bd. 24, S. 275 – 370
- [5a] S. 279 – 286
- [5b] S. 292 – 296
- [5c] S. 310 – 323
- [5d] S. 276 – 278
- [6] Kettle, S. F. A., (1994). *Symmetrie und Struktur*, Teubner, Stuttgart, S. 14 – 19
- [7] Gordy, W., Cook, R. L., (1984). *Microwave molecular spectra*, Wiley, New York, 3. Aufl.
- [7a] S. 187 – 194
- [7b] S. 44 – 52
- [8] Haken, H., Wolf, H. C., (1994). *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin, 2. Aufl., S. 177
- [9] Hachenberg, O., Vowinkel, B., (1982). *Technische Grundlagen der Radioastronomie*, Bibliographisches Institut, Mannheim
- [9a] S. 42 – 54
- [9b] S. 63 – 65
- [9c] S. 67
- [9d] S. 69
- [10] Stauffer, D., (1993). *Theoretische Physik*, Springer, Berlin, 2. Aufl., S. 57 – 60
- [11] www.physik.uni-osnabrueck.de/resonanz/hjreyher/lab/ant/egr/LockInDetektion.pdf

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Stutzki für die Vergabe dieser interessanten Examensarbeit und für seine Unterstützung.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei Herrn Dr. Rolf Berger für die sehr gute Betreuung meiner Arbeit, die konstruktive Kritik, die Anregungen und Gespräche, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Frank Krämer danke ich für die Unterstützung in technischen Fragen.

Den Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt danke ich für die zügige und gute Erledigung meiner Aufträge.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Frank Leven für seine Unterstützung, seine Anregungen und Gespräche zu Fragen der Mikrowellenspektroskopie.

Auch an Herrn Dr. Holger Müller ein Dankeschön für seine freundliche Unterstützung.

Ich versichere, dass ich die schriftliche Hausarbeit – einschließlich beigefügter Zeichnungen, Kartenskizzen und Darstellungen – selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken entnommen sind, habe ich in jedem Fall unter Angabe der Quelle deutlich als Entlehnung kenntlich gemacht.

Köln, 31. Oktober 2003